

## Verfahren zum Herstellen körniger, amorpher Kieselerde

**Patent number:** DE4446995  
**Publication date:** 1995-06-29  
**Inventor:** ABE KIYOSHI (JP); SUZUKI KAZUHIKO (JP); OGAWA HIROSHI (JP)  
**Applicant:** MIZUSAWA INDUSTRIAL CHEM (JP)  
**Classification:**  
- international: C01B33/12; C09C1/30  
- european: C01B33/193; C09C1/30P  
**Application number:** DE19944446995 19941228  
**Priority number(s):** JP19930349036 19931228; JP19940261153 19940930

**Also published as:**

GB2285255 (A)  
FR2714368 (A1)

**Report a data error here**

**Abstract of DE4446995**

A method of precipitating spherical amorphous silica in high yield uses a carboxymethyl cellulose (CMC) as a coagulation growing agent during neutralization of alkali silicate with an acid. Preferably CMC having a etherification degree from 0.8 to 2.0 and a polymerization degree from 10 to 3,000 is added in an amount from 1 to 100% by weight reckoned as SiO<sub>2</sub> with respect to silica in the alkali silicate to provide amorphous silica particles having high sphericalness. Spherical amorphous silica particles can be obtained in high yield having a BET specific surface area from 25 to 800 m<sup>2</sup>/g, an apparent specific gravity from 0.1 to 0.8 and a particle diameter from 0.2 to 50  $\mu$ m.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 44 46 995 A 1

51 Int. Cl.<sup>8</sup>:  
C 01 B 33/12  
C 09 C 1/30

21 Aktenzeichen: P 44 46 995.0  
22 Anmeldetag: 28. 12. 94  
43 Offenlegungstag: 29. 6. 95

DE 44 46 995 A 1

30 Unionspriorität: 32 33 31

28.12.93 JP 349036/93 30.09.94 JP 261153/94

71 Anmelder:

Mizusawa Industrial Chemicals, Ltd., Tokio/Tokyo,  
JP

74 Vertreter:

Eitle, W., Dipl.-Ing.; Lehn, W., Dipl.-Ing.; Fücksle, K.,  
Dipl.-Ing.; Hansen, B., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;  
Brauns, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Görg, K.,  
Dipl.-Ing.; Kohlmann, K., Dipl.-Ing.; Kolb, H.,  
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Ritter und Edler von  
Fischern, B., Dipl.-Ing.; Zangs, R., Dipl.-Ing.; Kindler,  
M., Dipl.-Chem.Univ. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte;  
Nette, A., Rechtsanw., 81925 München

72 Erfinder:

Abe, Kiyoshi, Tokio/Tokyo, JP; Suzuki, Kazuhiko,  
Tokio/Tokyo, JP; Ogawa, Hiroshi, Tokio/Tokyo, JP

64 Verfahren zum Herstellen körniger, amorpher Kieselerde

57 Es geht um ein Verfahren der direkten Ausfällung einer kugelförmigen amorphen Kieselerde in hoher Ausbeute durch Zugabe von Carboxymethylzellulose (CMC) als Mittel für das Koagulationswachstum in einem Schritte der Neutralisation des Alkalisilikates mit einer Säure. Die CMC mit einem besonderen Verätherungsgrad und einem besonderen Polymerisationsgrad wird in einer Menge von 1 bis 100 Gewichts-%, gerechnet als SiO<sub>2</sub>, bezüglich der Kieselerde im Alkalisilikat zugegeben, wodurch sich die gesamten Kieselerdepartikel in kugelförmige, amorphe Kieselerdepartikel mit hoher Kugelförmigkeit verwandeln. Es können kugelförmige, amorphe Kieselerdepartikel mit einer spezifischen BET-Oberfläche von 25 bis 800 m<sup>2</sup>/g, einem augenscheinlichen spezifischen Gewicht von 0,1 bis 0,8 und einem Partikeldurchmesser von 0,2 bis 50 µm kostengünstig und in hoher Ausbeute erhalten werden.

DE 44 46 995 A 1

## HINTERGRUND DER ERFINDUNG

5

(Gebiet der Erfindung)

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Herstellen körniger, amorpher Kieselerde und insbesondere auf ein Verfahren der direkten Herstellung einer kugelförmigen, amorphen Kieselerde in einem Schritte des Neutralisierens eines Lösungsgemisches eines Alkalisilikates und einer Carboxymethyl-Zellulose (CMC) mit einer Säure.

(Stand der Technik)

15 Auf Grund ihrer Eigenschaften wurden amorphe Kieselerdepartikel in weitem Ausmaße als Füllstoff für Anstrichfarben, Papiere für die Informationsaufzeichnung, Gummiarten und harzgegossene Gegenstände sowie als Träger für Katalysatoren, Chromate, Parfums, medizinische Bestandteile u. dgl. verwendet. Sie können durch ein Trocken- oder durch ein Naßverfahren hergestellt werden. Die durch ein Trockenverfahren hergestellten Kieselerdepartikel weisen eine feine, kugelförmige Gestalt auf, da sie durch Zersetzen von  $\text{SiCl}_4$  in einer Sauerstoff-Wasserstoff-Flamme erhalten werden, und haben auf Grund ihrer spezifischen Oberfläche, ihres Porenvolumens und ihrer Porenverteilung eine relativ geringe Oberflächenaktivität. Die durch ein Naßverfahren hergestellten Kieselerdepartikel besitzen eine relativ große Oberflächenaktivität und besitzen keine genau definierte Gestalt, da sie durch Neutralisieren eines Alkalisilikates mit einer Säure erhalten werden. Insbesondere ermöglicht es das letztere Naßverfahren, durch Veränderung der Bedingungen, wie der Konzentration des Reaktionsproduktes, der Temperatur, des Druckes, der Zeit und des Reaktionsverfahrens zur Zeit der Neutralisierung des Alkalisilikates mit einer Säure, eine amorphe Kieselerde mit weitaus unterschiedlichen Eigenschaften zu erhalten.

Bei der Verwendung der amorphen Kieselerdepartikel für verschiedene Anwendungen ist eines der wichtigen Merkmale die Dispersionseigenschaft der Kieselerdepartikel. Um diese Eigenschaft zu erhalten, müssen die Partikel eine vorbestimmte kugelförmige Gestalt mit geringer Koagulationseigenschaft aufweisen.

30 Bis anhin wurden feine, kugelförmige Kieselerdepartikel durch Hydrolysieren eines Organosilanes in einem organischen Lösungsmittel, wie Äthanol, durch Bilden eines Silikasols oder -gels zu Kugeln, durch Herstellen einer W/O-Emulsion aus einer wäßrigen Lösung eines Alkalisilikates und einem organischen Lösungsmittel, gefolgt von einer Hydrolyse, durch Zugabe eines organischen Geliermittels, wie Formamid, zu einem Gemisch einer kolloidalen Kieselerde und eines Alkalisilikates, durch Formen von geschmolzener Kieselerde zu kugelförmigen Partikeln und durch Behandeln von Partikeln einer definierten Form verschiedener Arten von Zeolith mit einer Säure hergestellt. Gemäß den obigen herkömmlichen Verfahren sind die verwendeten Ausgangsmaterialien jedoch teuer, und den zuvor erwähnten Anforderungen wird nicht in genügend hohem Ausmaße Genüge getan.

40 In den letzten Jahren offenbarte das US-Patent 4,752,458 ein Verfahren zum Herstellen feiner, kugelförmiger Kieselerde, welches die Zugabe einer Säurelösung zu einer Lösung einer löslichen Kieselsäure und darauf — vor der Bildung eines Gels — die Hinzufügung eines Metallsalzes von Alkialginat, Ammoniumalginat, Stärke, Gelatine, Pektin oder einer organischen Polymerlösung eines Gemisches davon umfaßt.

Die vorliegenden Erfinder schlugen in der offengelegten japanischen Patentveröffentlichung Nr. 193927/1993 ein Verfahren zum Herstellen von amorphen, kugelförmigen Kieselerdepartikeln durch Zugabe eines wasserlöslichen Polymers hohen Molekulargewichts eines Acrylamid-Typs in einem Schritte des Neutralisierens eines Alkalisilikates mit einer Säure vor.

Der obige Stand der Technik ist ausgezeichnet in seiner Idee, feine, kugelförmige Kieselerdepartikeln durch Zugabe eines wasserlöslichen Polymers mit hohem Molekulargewicht in einem Schritte des Neutralisierens des Alkalisilikates mit einer Säure direkt zu erzeugen, es verbleiben aber Probleme, die bei der praktischen Ausführung noch gelöst werden müssen.

Erstens liegt gemäß dem früheren Verfahren die Ausbeute an feinen, kugelförmigen Partikeln bei ungefähr 40%, die erhaltenen Partikel besitzen unregelmäßige Formen und Partikelgrößen und lassen sich sehr schlecht filtrieren, wodurch das Verfahren eine sehr dürftige praktische Durchführbarkeit aufweist (siehe die später aufscheinenden Vergleichsbeispiele).

55 Andererseits wird die Ausbeute an feinen, kugelförmigen Partikeln gemäß dem letzteren Verfahren sehr stark verbessert, die erhaltenen Partikel besitzen gleichmäßige Formen und Partikeldurchmesser und werden ferner ausgezeichnet gefiltert, jedoch ist es insofern von einem Problem begleitet, als das für das Koagulationswachstum verwendete Mittel ein relativ teures wasserlösliches Polymer mit hohem Molekulargewicht des Acrylamid-Typs ist und in hohen Mengen verwendet werden muß, was — vom Kostenstandpunkt her gesehen — noch genügend Spielraum für Verbesserungen läßt.

## ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

65 Die vorliegenden Erfinder führten intensive Studien durch und entdeckten dabei die Tatsache, daß einheitliche, feine und kugelförmige Kieselerdepartikel aus einem teilweise neutralisierten Produkt eines Alkalisilikates in einer guten Ausbeute erhalten werden können, welche eine gute Filtriereigenschaft aufweisen und dies unter guten Präzipitationsbedingungen, falls eine Carboxymethylzellulose (CMC) in einem Schritte des Neutralisie-

rens einer Alkalisilikatlösung mit einer Säure vorliegt.

Das heißt, die Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt darin, ein Verfahren zum Herstellen kugelförmiger und amorpher Kieselerde durch Ausfällen feiner, kugelförmiger Kieselerde in guter Ausbeute in einem Schritte des Neutralisierens des Alkalisilikates mit einer Säure zu schaffen.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt darin, ein Verfahren zum Herstellen körniger, amorpher Kieselerde mit kugelförmiger Gestalt bzw. einer, einer Kugelform nahekommenden, definierten Gestalt zu schaffen, wobei auf höchst wirksame und kostengünstige Weise eine gleichmäßige Partikelgrößenverteilung aufrechterhalten wird.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zum Herstellen körniger, amorpher Kieselerde geschaffen, welches das Mischen einer wäßrigen Lösung eines Alkalisilikates, von Carboxymethylzellulose (CMC) mit einem Verätherungsgrad von 0,5 bis 2,5 und insbesondere von 0,8 bis 2,0, und einer teilweise neutralisierenden Menge einer sauren wäßrigen Lösung und das Stehenlassen des erhaltenen Lösungsgemisches umfaßt, so daß ein körniges Produkt aus dem teilweise neutralisierten Produkt des Alkalisilikates gebildet wird, sowie das Neutralisieren des körnigen Produktes mit einer Säure.

Es ist erwünscht, daß der Polymerisationsgrad der verwendeten Carboxymethylzellulose (CMC) 10 bis 3000 und insbesondere 200 bis 1000 beträgt, und daß die Carboxymethylzellulose (CMC) in einer Menge von 1 bis 100 Gewichts-% und insbesondere von 5 bis 50 Gewichts-% pro Kieselerde ( $\text{SiO}_2$ ) in der wäßrigen Lösung des Alkalisilikates zugefügt wird.

Es ist erwünscht, daß die wäßrige Lösung des Alkalisilikates so hergestellt wird, daß es im Lösungsgemisch in einer Konzentration von 3 bis 10 Gewichts-% als  $\text{SiO}_2$  vorhanden ist und daß die Säure während der teilweisen Neutralisierung derart zugegeben wird, daß der pH-Wert des Lösungsgemisches von 10,2 bis 11,2 beträgt.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird ein Hilfsmittel für das Koagulationswachstum, welches aus einem wasserlöslichen, anorganischen Elektrolyten oder einem anderen wasserlöslichen, hochmolekularen Polymer besteht, zusammen mit der CMC verwendet, so daß es darin vor der Durchführung der teilweisen Neutralisierung vorhanden ist. Dieses Mittel ist besonders wirksam, wenn die CMC in geringen Mengen verwendet wird oder wenn der Verätherungsgrad der benutzten CMC niedrig ist. Es ist erwünscht, daß das Hilfsmittel für das Koagulationswachstum, wie der wasserlösliche, anorganische Elektrolyt od. dgl., in einer Menge von 0,5 bis 100 Gewichts-%, insbesondere von 3 bis 50 Gewichts-% pro Kieselerde ( $\text{SiO}_2$ ) in der wäßrigen Lösung des Alkalisilikates vorhanden ist.

Obwohl es im allgemeinen nicht erforderlich ist, kann gemäß der vorliegenden Erfindung ferner eine Dispersion feiner, amorpher Kieselerdeteilchen vor der Durchführung der teilweisen Neutralisierung in einer derartigen Menge zugefügt werden, daß sie das Lösungsgemisch nicht trübe werden läßt. Die Dispersion kann in einer Menge bis zu 100 Gewichts-%, und insbesondere in einer nicht größeren Menge als 50 Gewichts-%, pro Kieselerde ( $\text{SiO}_2$ ) in der wäßrigen Lösung des Alkalisilikates verwendet werden.

Die gemäß der vorliegenden Erfindung erhaltene körnige, amorphe Kieselerde besitzt für gewöhnlich eine spezifische BET-Oberfläche von 25 bis 800  $\text{m}^2/\text{g}$ , eine primäre Partikelgröße von 0,2 bis 50  $\mu\text{m}$ , wie dies unter Verwendung eines Elektronenrastermikroskopes beobachtet wird, insgesamt eine hohe Kugelförmigkeit sowie ein augenscheinliches spezifisches Gewicht (JIS K-6220) von 0,1 bis 0,8.

Gemäß einem anderen Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zum Herstellen einer reformierten körnigen, amorphen Kieselerde durch Behandeln der durch das oben erwähnte Verfahren erhaltenen körnigen, amorphen Kieselerde mit dem Hydroxyd eines Erdalkalimetalles oder von Zink, mit einem Oxyd davon oder Salzen davon geschaffen.

#### KURZBESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

Fig. 1 ist ein Elektronenmikrophoto (2000fache Vergrößerung), welches die körnige Struktur von im Vergleichsbeispiel 1 erhaltener amorpher Kieselerde veranschaulicht;

Fig. 2 ist ein Elektronenmikrophoto (10 000fache Vergrößerung), welches die körnige Struktur von im Vergleichsbeispiel 1 erhaltener amorpher Kieselerde veranschaulicht;

Fig. 3 ist ein Elektronenmikrophoto (2000fache Vergrößerung), welches die körnige Struktur von im Beispiel 1 der vorliegenden Erfindung erhaltenen kugelförmigen, amorphen Kieselerdepartikeln veranschaulicht;

Fig. 4 ist ein Elektronenmikrophoto (10 000fache Vergrößerung), welches die körnige Struktur von im Beispiel 1 der vorliegenden Erfindung erhaltenen kugelförmigen, amorphen Kieselerdepartikeln veranschaulicht;

Fig. 5 ist ein Elektronenmikrophoto (2000fache Vergrößerung), welches die körnige Struktur von im Beispiel 2 der vorliegenden Erfindung erhaltenen kugelförmigen, amorphen Kieselerdepartikeln veranschaulicht;

Fig. 6 ist ein Elektronenmikrophoto (10 000fache Vergrößerung), welches die körnige Struktur von im Beispiel 2 der vorliegenden Erfindung erhaltenen kugelförmigen, amorphen Kieselerdepartikeln veranschaulicht;

Fig. 7 ist ein Elektronenmikrophoto (2000fache Vergrößerung), welches die körnige Struktur von im Beispiel 5 der vorliegenden Erfindung erhaltenen kugelförmigen, amorphen Kieselerdepartikeln veranschaulicht;

Fig. 8 ist ein Elektronenmikrophoto (10 000fache Vergrößerung), welches die körnige Struktur von im Beispiel 5 der vorliegenden Erfindung erhaltenen kugelförmigen, amorphen Kieselerdepartikeln veranschaulicht;

Fig. 9 ist ein Elektronenmikrophoto (2000fache Vergrößerung), welches die körnige Struktur von im Beispiel 12 der vorliegenden Erfindung erhaltenen kugelförmigen, amorphen Kieselerdepartikeln veranschaulicht;

Fig. 10 ist ein Elektronenmikrophoto (10 000fache Vergrößerung), welches die körnige Struktur von im Beispiel 12 der vorliegenden Erfindung erhaltenen kugelförmigen, amorphen Kieselerdepartikeln veranschaulicht;

Fig. 11 ist ein Elektronenmikrophoto (2000fache Vergrößerung), welches die körnige Struktur von im Beispiel 13 der vorliegenden Erfindung erhaltenen kugelförmigen, amorphen Kieselerdepartikeln veranschaulicht;

Fig. 12 ist ein Elektronenmikrophoto (10 000fache Vergrößerung), welches die körnige Struktur von im Beispiel 13 der vorliegenden Erfindung erhaltenen kugelförmigen, amorphen Kieselerdepartikeln veranschaulicht;

Fig. 13 ist ein Elektronenmikrophoto (2000fache Vergrößerung), welches die körnige Struktur von im Vergleichsbeispiel 6 erhaltenen kugelförmigen, amorphen Kieselerdepartikeln veranschaulicht;

Fig. 14 ist ein Elektronenmikrophoto (10 000fache Vergrößerung), welches die körnige Struktur von im Vergleichsbeispiel 7 erhaltenen kugelförmigen, amorphen Kieselerdepartikeln veranschaulicht;

Fig. 15 ist ein Elektronenmikrophoto (2000fache Vergrößerung), welches die körnige Struktur von im Vergleichsbeispiel 8 erhaltenen kugelförmigen, amorphen Kieselerdepartikeln veranschaulicht;

Fig. 16 ist ein Diagramm, welches die Korngrößenverteilung auf Basis des Volumens der kugelförmigen, amorphen Kieselerdepartikel nach der vorliegenden Erfindung veranschaulicht;

Fig. 17 ist ein Diagramm, welches die Korngrößenverteilung auf Basis der Anzahl der kugelförmigen, amorphen Kieselerdepartikel nach der vorliegenden Erfindung veranschaulicht; und

Fig. 18 ist ein Diagramm, welches schematisch die Bindung zwischen einem kugelförmigen Kieselerdepartikel und der Carboxymethylzellulose (CMC) zeigt.

#### DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

Die vorliegende Erfindung basiert auf der Entdeckung, daß ein teilweise neutralisiertes Produkt eines Alkalisilikates zu kugelförmigen Teilchen definierter Form mit guter Ausbeute anwächst, wenn eine Carboxymethylzellulose mit einem Verätherungsgrad, der innerhalb eines vorbestimmten Bereiches liegt, im teilweise neutralisierten Alkalisilikat vorhanden ist.

Die Carboxymethylzellulose (CMC) ist ein Zelluloseäther, in welchen eine Carboxymethylgruppe in eine Hydroxylgruppe der Zellulose eingeführt ist, und der oft als Zelluloseglykolat bezeichnet wird. Es ist theoretisch möglich, CMC mit einem Verätherungsgrade von 3 herzustellen, in welchem alle drei Hydroxylgruppen pro Zelluloseeinheit veräthert sind. Die meisten auf dem Markt befindlichen CMCs haben einen Verätherungsgrad von etwa 0,5 bis ungefähr 1,0. In den letzten Jahren wurden jedoch jene mit Verätherungsgraden von nicht weniger als 1,0 in weitem Ausmaße auf den Markt gebracht. In vielen Fällen steht CMC für eine Natriumcarboxymethylzellulose (Na-CMC), welche ein Natriumsalz ist, das in vorteilhafter Weise dazu benützt werden kann, das Ziel der vorliegenden Erfindung zu erreichen. Der Wert des Verätherungsgrades von CMC wird unter Einhaltung der Aschenalkalimethode gefunden, die von der Association der CMC-Industrie festgesetzt ist.

Gemäß der vorliegenden Erfindung werden kugelförmige, amorphe Kieselerdepartikel auf stabile Weise erhalten, indem als Wachstumsmittel für die Koagulation eine Carboxymethylzellulose verwendet wird, die einen nicht kleineren Verätherungsgrad als 0,5 aufweist, insbesondere einen nicht kleineren als 0,8 und am bevorzugtesten mit einem größeren als 1.

Es wird auf die Fig. 1 bis 6 Bezug genommen, welche Elektronenraster-Mikrophotos sind, die die körnigen Strukturen von amorphen Kieselerdepartikeln veranschaulichen, die durch Veränderung des Verätherungsgrades von CMC erhalten wurden, welche als Wachstumsmittel für die Koagulation nach der vorliegenden Erfindung verwendet wird.

Das heißt, die Fig. 1 und 2 veranschaulichen die körnige Struktur einer amorphen Kieselsäure, welche durch Zugabe von CMC eines Verätherungsgrades von 0,45 in einem Anteil von 8,57% auf das Gesamtgewicht an  $\text{SiO}_2$  erhalten wurde, und worin Fig. 1 die körnige Struktur bei einer 2000fachen Vergrößerung veranschaulicht und Fig. 2 die körnige Struktur bei 10 000facher Vergrößerung zeigt. Die Fig. 3 und 4 veranschaulichen die Partikel, welche durch Zugabe von CMC mit einem Verätherungsgrade von 1,25 in einer Menge von 14,3% erhalten wurden, und die Fig. 5 und 6 illustrieren die Partikel, welche durch Zugabe von CMC mit einem Verätherungsgrade von 1,4 in einer Menge von 11,4% erhalten wurden, wobei die Vergrößerung dieselbe wie jene der Fig. 1 und 2 ist.

Aus diesen Elektronenraster-Mikrophotos versteht es sich, daß das amorphe Kieselerdepräzipitat ein Gelprodukt undefinierter Form ist, wenn der Verätherungsgrad 0,45 beträgt, daß aber kugelförmige, amorphe Kieselerde definierter Form erhalten wird, die der Kugelform sehr nahe kommt, wenn der Verätherungsgrad nicht geringer als 0,5 ist.

Die Kornform und die Ausbeute der amorphen Kieselerde variiert in einem gewissen Ausmaße, je nach dem Polymerisationsgrad der verwendeten CMC, dem zugefügten CMC-Anteil, der Konzentration an  $\text{SiO}_2$  im Lösungsgemisch des Alkalisilikates und der CMC, der Viskosität des Lösungsgemisches und dem Hilfsmittel für das Koagulationswachstum. Die Verwendung einer CMC mit einem höheren Verätherungsgrade als 1 verbreitert die Tolerierbarkeit der oben genannten Bedingungen und unterstützt den Erhalt einer besseren Filtrierungseigenschaft sowie einer besseren Ausbeute gegenüber jenen, welche einen nicht größeren Verätherungsgrad als 1 haben während des praktischen Verfahrens zur Herstellung und ermöglicht es überdies, Teilchen zu erhalten, die definierte Formen und Größen besitzen. Natürlich ist es möglich, ein Präzipitat mit Kugelform zu erhalten, selbst wenn eine CMC mit einem nicht höheren Verätherungsgrade als 1 benutzt wird, indem man die oben erwähnten Bedingungen selektiv miteinander kombiniert, und insbesondere indem man ein Hilfsmittel für das Koagulationswachstum benutzt, wobei ein zweckmäßiges Ausmaß an Filtrierungseigenschaft und eine verbesserte Ausbeute aufrechterhalten wird (siehe die später aufscheinenden Tabellen 1 bis 3).

Die Gegenwart des Hilfsmittels für das Koagulationswachstum im Lösungsgemisch vor der Durchführung der teilweisen Neutralisation, welches aus einem anorganischen Elektrolyten oder einem beliebigen anderen wasserlöslichen, hochmolekularen Polymer zusammengesetzt ist, ist bei der Unterstützung der Wirkung der CMC wirksam, um die amorphe Kieselerde zu einer Kugelform zu züchten und um die Ausbeute davon zu steigern, und sie ist besonders wirksam, wenn die benutzte CMC einen geringen Verätherungsgrad hat oder wenn die

CMC in geringer Menge verwendet wird.

Die Fig. 7 und 8 sind Elektronenraster-Mikrophotos, welche die Kornstruktur körniger, amorpher Kieselerde nach der vorliegenden Erfindung veranschaulicht, die durch Zugabe von CMC mit einem Verätherungsgrade von 0,65 in einer Menge von 11,4% und gleichzeitige Gegenwart von NaCl in einer Menge von 10% des Gesamtgewichtes von  $\text{SiO}_2$  erhalten wurde, aus welchen ersichtlich ist, daß die Teilchen eine gleichmäßige und nahezu sphärische Form besitzen.

Damit die CMC die Wirkung des Koagulierens der teilweise neutralisierten Kieselerde zum Ausfällen körniger, amorpher Kieselerde in Kugelform zeigt und gemäß der vorliegenden Erfindung eine erhöhte Ausbeute aufrechterhalten wird, sollte das Lösungsgemisch keine starke Viskosität besitzen, und das ausgefällte körnige Material sollte leicht zu filtern sein. Vom Standpunkte der Filtrierungseigenschaft der ausgefällten Kieselerde-  
teilchen, und insbesondere vom Standpunkte der Filtrierungsgeschwindigkeit, sollte die Viskosität der 1% CMC bei einer Temperatur von 25°C enthaltenden wäßrigen Lösung nicht größer als 1000 cp (Centipoise) und insbesondere nicht größer als 200 cp sein.

Die Faktoren, die die Viskosität des Lösungsgemisches beeinflussen umfassen den Verätherungsgrad der CMC, ihr Molekulargewicht (Polymerisationsgrad) und ihre Zugabemenge. Hinsichtlich des Molekulargewichtes der CMC sollte der durchschnittliche Polymerisationsgrad (P) von 10 bis 3000 und insbesondere von 200 bis 1000 reichen.

Wenn P gering ist, muß die CMC in höherer Menge zugegeben werden, und wenn P groß ist, erhöht sich die Viskosität selbst dann, wenn die CMC mit einem geringen Anteil hinzugefügt wird. Daher ist der oben erwähnte Bereich von P für die vorliegende Erfindung zweckmäßig.

Die Zugabemenge an CMC variiert je nach ihrem Verätherungsgrad und ihrem Polymerisationsgrad, sollte aber zweckmäßig in einem Bereiche von 1 bis 100 Gewichts-%, und insbesondere von 5 bis 50 Gewichts-% der Kieselerde ( $\text{SiO}_2$ ) im Lösungsgemisch gewählt werden. Wenn der Anteil ihrer Zugabe zu gering ist, reicht das Koagulationswachstum nicht aus, und wenn der Anteil ihrer Zugabe zu hoch ist, zeigt das Lösungsgemisch eine erhöhte Viskosität, was einen wirtschaftlichen Nachteil ergibt. Im Hinblick auf die Neigung, nach der die Koagulation im Verhältnis zu einer Erhöhung des Verätherungsgrades steigend anwächst, sollte die Zugabemenge an CMC verringert werden, wenn sie einen hohen Verätherungsgrad besitzt, um die Viskosität des Lösungsgemisches zu verringern.

Die Fig. 13 und 14 sind Diagramme einer Kurve der Korngrößenverteilung auf Basis des Volumens und der Kurve der Korngrößenverteilung auf Basis der Anzahl der kugelförmigen, amorphen Kieselerde nach der vorliegenden Erfindung, aus denen ersichtlich ist, daß die körnige, amorphe Kieselerde nach der vorliegenden Erfindung eine gleichmäßige Korngrößenverteilung zeigt, die nahe einer Monodispersion ist.

Im allgemeinen kann der Grad an Gleichförmigkeit der Partikeldurchmesser (Partikelgrößen) in Ausdrücken des Verhältnisses ( $D_{25}/D_{75}$ ) eines Partikeldurchmessers ( $D_{25}$ ) bewertet werden, der einem integrierten Wert von 25% auf einer Kurve der integrierten Korngrößenverteilung entspricht, und eines Partikeldurchmessers ( $D_{75}$ ), der einem integrierten Wert von 75% an derselben Kurve entspricht, und kann insbesondere durch einen Wert eines Verhältnisses (1)

$$D_{25}/D_{75} \quad (1)$$

bewertet werden, worin  $D_{25}$  ein Teilchendurchmesser eines Wertes von 25% auf einer integrierten Kurve der Partikelgrößenverteilung auf Basis des Volumens ist, wie durch ein Coulter-Zählverfahren gemessen wird, und  $D_{75}$  ist ein Partikeldurchmesser eines Wertes von 75% davon.

Das bedeutet, daß die Partikelgrößenverteilung eng ist, wenn dieser Wert gering ist, und die Partikelgrößenverteilung breit ist, wenn dieser Wert groß ist.

Gemäß der vorliegenden Erfindung liegt ein Merkmal darin, daß die körnige, amorphe Kieselerde gleichmäßige Korngrößen besitzt, bei denen das Verhältnis  $D_{25}/D_{75}$  in der Verteilung auf Basis des Volumens nicht größer als 2,0 und insbesondere nicht größer als 1,6 ist.

Überdies kann die Kugelförmigkeit der kugelförmigen Partikel in Begriffen eines Verhältnisses ( $D_s/D_L$ ) des langen Durchmessers ( $D_L$ ) und des kurzen Durchmessers ( $D_s$ ) im Querschnitt (Projektionsebene) der Partikel bewertet werden. Bei der körnigen, amorphen Kieselerde nach der vorliegenden Erfindung nehmen die Partikel mit einer Kugelförmigkeit ( $D_s/D_L$ ) über einen Bereich von 0,90 bis 1,00 mehr als 80% der Gesamtmenge ein und zeigen eine ausgezeichnete Fluidisierungseigenschaft und Dispersionseigenschaft.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wurde die Tatsache, daß ein kugelförmiges Produkt einer definierten Form anwächst, wenn die CMC während der teilweisen Neutralisation des Alkalisilikates vorhanden ist, als Phänomen durch extensive Studien entdeckt und wird dahingehend angesehen, daß es vermutlich aus den folgenden Gründen hervorgeht, obwohl diese theoretisch noch nicht in ausreichendem Grade geklärt wurden.

Das heißt, daß beim Verfahren nach der vorliegenden Erfindung angenommen wird, daß das aus einem teilweise neutralisierten Produkt des Alkalisilikates zusammengesetzte körnige Produkt eine feine Struktur bildet, in der kugelförmige Primärpartikel aus Kieselerde in kolloidaler Form sich wie ein Bündel von Trauben mit der Polymerkette der CMC als Kern ansammeln.

Fig. 18 veranschaulicht schematisch die Feinstruktur des körnigen Materiales (worin n die Menge an Kieselerde bezeichnet, die in Form kolloidaler Partikel vorliegt, und S ein Zellulosepolymer bezeichnet, welches die CMC bildet). Wie ersichtlich, sind die Carboxylgruppen der CMC und eine Silanolgruppe an der Oberfläche der Kieselerde über eine Wasserstoffbindung oder über eine Ionenquervernetzung eines Natriumions aneinandergebunden, das dazwischenliegt. Insbesondere enthält die CMC mit hohem Verätherungsgrad, die nach der vorliegenden Erfindung verwendet wird, große Anteile an Carboxylgruppen, die als Verbindungen zu den Kieselerdepartikeln dienen, was nahelegt, daß die CMC zur Koagulation und zum Wachstum der Kieselerdepar-

tikel wirksam beiträgt. Dies wird auf eine ausgezeichnete Wirkung der Carboxymethylzellulose (CMC) nach der vorliegenden Erfindung als Mittel für das Koagulationswachstum zurückgeführt.

Bei der vorliegenden Erfindung wird die Tatsache, daß die CMC im ausgefallenen kugelförmigen, aus einem teilweise neutralisierten Produkt eines Alkalisilikates zusammengesetzten Produkt enthalten ist, durch die Tatsache bestätigt, daß die CMC zusammen mit einer darin enthaltenen Alkalikomponente aus den Partikeln herausextrahiert wird, wenn das ausgefallte kugelförmige Produkt mit einer Säure neutralisiert wird. Selbst während der Neutralisation mit der Säure wird das einmal gebildete körnige Produkt in seiner eigenen Form aufrechterhalten, und die anderen Komponenten als die amorphe Kieselerde werden entfernt, was es ermöglicht, körnige Kieselerde in hoher Ausbeute zu erhalten, wobei eine gute Kugelform und eine scharfe Partikelgrößenverteilung aufrechterhalten werden.

Die körnige, amorphe Kieselerde nach der vorliegenden Erfindung ist ein Agglomerat von Primärpartikeln von Kieselerde. Daher wird die spezifische BET-Oberfläche von Kieselerde, je nach dem Grade der Aggregation, relativ breit und reicht für gewöhnlich von 25 bis 800 m<sup>2</sup>/g und insbesondere von 100 bis 600 m<sup>2</sup>/g. Da ferner der Grad der Aggregation höher ist als jener von Silikagel u. dgl., ist der Brechungsindex (25°C) so groß wie von 1,44 bis 1,48.

#### (Alkalisilikat)

Bei der vorliegenden Erfindung besitzt das als Ausgangsmaterial benutzte Alkalisilikat eine Zusammensetzung, die durch die Formel (2)



worin m eine Zahl von 1 bis 4 und insbesondere von 2,5 bis 3,5 ist, und M ein Alkaliatom ist, wie Kalium oder Lithium, repräsentiert wird, und insbesondere in Form einer wäßrigen Lösung eines Natriumsilikates vorliegt. Die Zusammensetzung des Alkalisilikates steht in Beziehung zur Stabilität des Lösungsgemisches, zur Ausbeute des gebildeten körnigen Produktes und zur Teilchengröße. Wenn das molare Verhältnis (m) von SiO<sub>2</sub> kleiner ist als der oben genannte Bereich, so fallen die teilweise neutralisierten Partikel nur wenig aus, die Ausbeute fällt ab, die Form der Partikel wird ungleichmäßig, und die Säure wird in erhöhter Menge dazu benötigt, um die teilweise Neutralisierung durchzuführen. Wenn andererseits das molare Verhältnis von SiO<sub>2</sub> größer wird als der obige Bereich, so verliert das Lösungsgemisch seine Stabilität, die Form der Teilchen weicht von der Kugelform ab, und die Partikelgrößenverteilung verliert an Schärfe.

Die Konzentration des Alkalisilikates im Lösungsgemisch sollte als SiO<sub>2</sub> von 3 bis 10 Gewichts-% betragen und insbesondere von 4 bis 8 Gewichts-%.

#### (Mittel für das Koagulationswachstum)

Bei der vorliegenden Erfindung wird die Carboxymethylzellulose (CMC) als Mittel für das Koagulationswachstum in einer Menge von 1 bis 100 Gewichts-% und insbesondere von 5 bis 50 Gewichts-% auf die gesamte Kieselerde (SiO<sub>2</sub>) in der wäßrigen Lösung des Alkalisilikates benutzt.

Wie bei wasserlöslichen Polymeren allgemein variiert die Viskosität der CMC hauptsächlich in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad der die CMC bildenden Zellulosemoleküle. Wenn die Viskosität hoch ist, wird es schwierig, das körnige Produkt zu züchten und auszufällen bzw. das körnige Produkt durch Filtration abzuscheiden. Es ist erwünscht, daß die bei der vorliegenden Erfindung verwendete CMC kein so hohes Molekulargewicht besitzt, das — in Begriffen des oben erwähnten Polymerisationsgrades — von 10 bis 3000 und vorzugsweise von 200 bis 1000 betragen sollte.

Der Verätherungsgrad der CMC und andere bei der vorliegenden Erfindung zur Anwendung gelangende Bedingungen sind oben beschrieben. Gemäß den durch die vorliegende Erfindung spezifizierten Bedingungen wird zu zuvor erwähnte Struktur der bündelartigen Aggregate in wirksamer Weise gebildet. Die CMC löst sich leicht in Wasser auf und kann als Pulver zugegeben werden. Zur leichten Handhabung sollte die CMC jedoch so benutzt werden, daß sie zuvor in einer wäßrigen Lösung aufgelöst wird.

Wie vorher erwähnt, wird die CMC überdies aus den angehäuften Aggregaten durch die Neutralisation mit einer Säure extrahiert, wobei das meiste von ihr in das Filtrat wandert. Deshalb kann das Filtrat wieder als Mittel für das Koagulationswachstum verwendet werden.

#### (Hilfsmittel für das Koagulationswachstum)

Bei der vorliegenden Erfindung ist es zulässig, in Kombination mit der CMC ein Hilfsmittel für das Koagulationswachstum zu verwenden, das aus einem wasserlöslichen anorganischen Elektrolyten oder einem beliebigen anderen wasserlöslichen hochmolekularen Polymer zusammengesetzt ist. Als wasserlöslicher anorganischer Elektrolyt kann jeder beliebige anorganische Elektrolyt verwendet werden, vorausgesetzt, er ist in Wasser löslich und zeigt die Koagulationswirkung für ein Sol u. dgl. Es kann ein Salz einer Mineralsäure oder ein Salz einer organischen Säure von Metallen der Gruppen 1, 2, 3 und 4 des Periodischen Systems oder von anderen Übergangsmetallen verwendet werden. Geeignete Beispiele werden unten beschrieben:

Alkalimetallsalze von Mineralsäuren, wie NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Erdalkalimetallsalze von Mineralsäuren, wie Kalziumchlorid, Magnesiumsulfat, Magnesiumnitrat; und andere wasserlösliche Metallsalze, wie Zinkchlorid, Zinksulfat, Aluminiumsulfat, Aluminiumchlorid und Titansulfat.

Unter diesen ist das Alkalimetallsalz eines der bevorzugten Hilfsmittel für das Koagulationswachstum. Dies

deshalb, weil das Alkalimetallsalz eine Komponente ist, die während der teilweisen oder vollständigen Neutralisation als Nebenprodukt gebildet wird und im Filtrat enthalten ist, aus dem die letztliche körnige Kieselerde isoliert wird. Indem es dem Lösungsgemisch erneut zugegeben wird, kann das Alkalimetallsalz in effizienter Weise zusammen mit der wiedergewonnenen CMC nochmals benützt werden.

Andererseits zeigt ein mehrwertiges Metallsalz im Vergleiche mit einem einwertigen Salze eine große Koagulationswirkung für ein Sol und bewirkt eine Koagulation der teilweise neutralisierten Kieselerde, selbst wenn es in einer geringeren Menge als der des einwertigen Metalles zugegeben wird. Wenn es daher zulässig ist, ein mehrwertiges Metall beizumischen, ist es erlaubt, ein mehrwertiges Metallsalz zu verwenden.

Als Hilfsmittel für das Koagulationswachstum ist es ferner zulässig, ein beliebiges anderes wasserlösliches hochmolekulares Polymer zu benutzen. Das bedeutet, daß je nach den Erfordernissen ein nichtionisches hochmolekulares Polymer verwendet werden kann, das mit der CMC verträglich ist, wie Stärke, Guagummi, Gummi von Robinienbohnen, Gummi arabicum, Tragantgummi, Britischgummi, Kristallgummi, Senegalgummi, PVA, Methylzellulose, Natrium-Polyacrylat, Hydroxyäthylzellulose, Methylzellulose, Äthylzellulose, Polyäthylenglykol u. dgl. in geringen Mengen in Kombination mit der CMC.

Für diesen Zweck sollte das andere wasserlösliche hochmolekulare Polymer in einer solchen Menge verwendet werden, daß es die Viskosität des Lösungsgemisches nicht erhöht, d. h. es sollte in einer nicht größeren Menge als 40 Gewichts-%, und insbesondere nicht mehr als 20 Gewichts-%, auf die Gesamtmenge an bei der vorliegenden Erfindung gebrauchten CMC angewandt werden.

(Säure)

Als Säure kann eine Vielzahl von anorganischen Säuren und organischen Säuren benutzt werden. Vom wirtschaftlichen Standpunkte aus ist es erwünscht, eine Mineralsäure zu verwenden, wie Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure. Unter diesen ist Schwefelsäure vom Standpunkte der Ausbeute an körnigem Produkte und der Gleichmäßigkeit des Partikeldurchmessers und der -form die ausgezeichnetste. Um die homogene Reaktion durchzuführen, ist es erwünscht, die Säure in Form einer verdünnten wäßrigen Lösung, und für gewöhnlich in einer Konzentration von 1 bis 15 Gewichts-%, anzuwenden. Es ist ferner zulässig, diesen Säuren einen wasserlöslichen Elektrolyten, wie NaCl od. dgl., und insbesondere ein saures Salz oder ein neutrales Salz hinzuzufügen. Die Menge der zugemischten Säure sollte derart sein, daß sich durch die teilweise Neutralisation ein homogenes Lösungsgemisch bildet (das transparent ist), und daß der pH-Wert des Lösungsgemisches von 10,2 bis 11,2, und insbesondere von 10,5 bis 11,0, beträgt.

(Ausfällung des körnigen Produktes)

Bei der vorliegenden Erfindung gibt es keine Beschränkung der Reihenfolge der Zugabe der oben erwähnten Komponenten. Beispielsweise kann die CMC hinzugefügt werden, nachdem die Säure der wäßrigen Lösung des Alkalisilikates zugegeben wurde, oder es mag umgekehrt die Säure nach der CMC der wäßrigen Lösung des Alkalisilikates hinzugefügt werden. Natürlich können sie auch gleichzeitig zugegeben werden. Das Hilfsmittel für das Koagulationswachstum kann als wäßriges Medium dazu benutzt werden, verschiedene Komponenten hinzuzufügen, oder kann der Säure vorher zugegeben worden sein. Die Komponenten werden in ausreichendem Maße miteinander vermischt und homogenisiert, worauf das Lösungsgemisch stehen gelassen wird, so daß ein teilweise neutralisiertes körniges Produkt ausgefällt wird.

Die Ausfällungsbedingungen bestehen für gewöhnlich im Stehenlassen des Lösungsgemisches während etwa 1 bis ungefähr 50 Stunden, und vorzugsweise von etwa 3 bis ungefähr 20 Stunden, bei einer Temperatur von 0 bis 100°C, vorzugsweise von 10 bis 40°C. Für gewöhnlich wächst der Partikeldurchmesser der ausgefallten Teilchen mit Abnahme der Temperatur, und der Partikeldurchmesser der ausgefallten Teilchen nimmt mit Zunahme der Temperatur ab. Somit ist einer der Vorteile der vorliegenden Erfindung, daß das körnige Produkt durch Steuern der Temperatur kontrolliert wird. Die ausgefallten Teilchen und die Mutterflüssigkeit werden voneinander isoliert, und die neuerlich in Wasser dispergierten Partikel werden durch Zugabe einer Säure neutralisiert und nötigenfalls mit Wasser gewaschen und getrocknet, ferner von 200 bis 800°C kalziniert und zum Erhalt des Produktes klassiert. Die isolierte Mutterflüssigkeit und die Dispersionslösung enthalten nach der Neutralisation eine unausgefällte Kieselerdekomponente und CMC, die in effizienter Weise beim nächsten Male der Ausfällung neuerlich verwendet werden können.

Ferner kann das Lösungsgemisch erforderlichenfalls mit jedem beliebigen Kieselerdesol, welches einen feinen Partikeldurchmesser besitzt, mit Silikagel oder wasserfreiem Kieselerdepulver als kernbildendes Mittel oder als Füllmittel in der oben erwähnten Menge auf das Gesamtgewicht an Kieselerde (SiO<sub>2</sub>) gemischt werden. Die benutzte Kieselerde sollte einen Teilchendurchmesser in der Größenordnung von Submikron haben.

Erforderlichenfalls kann das Lösungsgemisch ferner mit feinen Teilchen, und insbesondere mit Submikron-Partikeln von Hydroxyden und Oxyden, wie von Titan, Zirkon, Zinn, Selen, Wismuth und Antimon, zusätzlich zur Kieselerde vermischt werden, oder mit jedem Sol oder jeder Aufschlämmung von feinen Metallteilchen, wie von Nickel, rostfreiem Stahl oder Gold, um kugelförmige Partikel zu erhalten, in welchen die oben erwähnten Teilchen gleichmäßig dispergiert sind, wie es bei der vorliegenden Erfindung vorgesehen ist.

Als geeignetes Beispiel eines Kieselerdesols kann vorteilhaft Snowtex® (erzeugt von der Nissan Kagaku Co.) und Ludox® (erzeugt von der Dupont Co.) verwendet werden. Es ist jedoch ebenfalls zulässig, ein saures Kieselerdesol zu verwenden, das durch Behandeln des Alkalisilikates mit einer Mineralsäure erhalten wurde.

Als Silikasol oder als wasserfreies Kieselerdepulver mit feinen Partikeldurchmessern kann in vorteilhafter Weise Aerosil (erzeugt von der Nippon Aerosil Co.) und gedämpfte Kieselerde [fumed silica] (erzeugt von W.R. Grace und Co.) verwendet werden.



Die Kieselerde nach dem Trockenverfahren besitzt einen feinen Durchmesser der Primärteilchen, koagulierte aber zu beträchtlich großen Sekundärpartikeln. Es ist deshalb erwünscht, die Kieselerde nach dem Trockenverfahren einer Naßpulverisierung zu unterwerfen, um sie als Aufschlämmlung mit einem kleineren Durchmesser der dispergierten Teilchen als  $1\text{ }\mu\text{m}$  zu verwenden. Kieselerde, die durch Hydrolysieren eines organischen Silans, wie Trialkoxysilanen, erhalten wurde, ist hydrophob und besitzt einen feinen Durchmesser der Primärteilchen, welche wenige Partikel enthalten, die koaguliert sind, und ist dazu geeignet, eine hydrophobe Eigenschaft zu verleihen.

Es ist ferner zulässig, als kernbildende Mittel Pigmentpartikel, wie Titanweiß, Zinkblüte, Roteisenoxyd, Eisenschwarz, gelbes Eisenoxyd, Zeolith, Hydrotalzit, Lithium-Aluminiumkarbonat, Titangelb, Chromoxydgrün, Ultramarin, Preußischblau, Kalziumkarbonat und Ruß zuzugeben, die relativ feine Partikel sind.

Bei der vorliegenden Erfindung ist es ferner zulässig, das System, zusätzlich zur Mischung mit den oben erwähnten anorganischen Komponenten, mit derartigen organischen Komponenten, wie Weichmachern, Schmiermitteln, antistatischen Mitteln, Schleier verhindernden Mitteln, ultraviolette Strahlen absorbierenden Mitteln, infrarote Strahlen absorbierenden Mitteln, antioxydierenden Mitteln und antibakteriellen Mitteln, in solchen Mengen zu vermischen, daß sie die Wirkung des Mittels für das Koagulationswachstum CMC nicht beeinträchtigen.

#### (Körnige amorphe Kieselerde)

Die körnige amorphe Kieselerde nach der vorliegenden Erfindung besitzt, in Kombination mit anderen, neue Eigenschaften, d. h. sie hat eine spezifische BET-Oberfläche von 25 bis  $800\text{ m}^2/\text{g}$ , wie zuvor erwähnt wurde, besitzt einen Partikeldurchmesser über einen Bereich von 0,3 bis  $50\text{ }\mu\text{m}$ , wobei die Partikel insgesamt eine deutliche Kugelform aufweisen und nicht weniger als 80% der Partikel eine durch das Verhältnis ( $D_s/D_L$ ) des längeren Durchmessers ( $D_L$ ) zum kürzeren Durchmesser ( $D_s$ ) der Teilchen von 0,90 bis 1,00 ausgedrückte Kugelform besitzen, und wobei ferner eine Schärfe der Partikelgrößenverteilung von 1,2 bis 2,0 vorhanden ist, wie durch die zuvor erwähnte Formel (1) definiert wird, sowie einen Brechungsindex von 1,44 bis 1,48.

Überdies kann die körnige amorphe Kieselerde mit einer Metallseife, einer harzsauren Seife, mit verschiedenen Harzen oder Wachsen, einem Kopplungsmittel der Art von Silan, Aluminiumoxyd, Titan oder Zirkon, verschiedenen Ölen vermischt werden, und kann erforderlichenfalls überdies mit Oxyden oder Hydroxyden verschiedener Metalle oder von Kieselerde beschichtet werden.

Es ist ferner möglich, ein Erdalkalimetall, wie Magnesium, Kalzium, Barium oder Strontium, oder Zink in Form eines Hydroxydes, eines Oxydes, eines Salzes einer anorganischen Säure oder des Salzes einer organischen Säure mit den Oberflächen der kugelförmigen Teilchen des gemäß der vorliegenden Erfindung erhaltenen teilweise oder vollständig neutralisierten Produktes von Alkalisilikat umzusetzen, das als Vorläufer dient, so daß der Vorläufer seine körnige Struktur beibehält, und daß die Oberflächenschicht der Teilchen zu einem porösen, kugelförmigen Silikat verändert wird, wie Magnesium-Phyllosilikat, Zink-Phyllosilikat od. dgl. Je nach der Art des Metalles wird die Oberfläche oleophil und zeigt eine besonders ausgezeichnete Dispersionseigenschaft im Harze, und zeigt ferner eine desodorisierende Wirkung oder eine geruchsauslöschende Wirkung. Die Hydroxyde der Erdalkalimetalle können in einer Menge von 1 bis 20 Gewichts-% als Oxyde zur Gesamtmenge verwendet werden.

Durch die Anwendung dieser Anteile können die amorphen Kieselerdepartikel nach der vorliegenden Erfindung in Mischung mit einer Vielzahl thermoplastischer Harze, wie Olefinharzen, z. B. ein kristallines Propylenpolymer (Homopolymer von Propylen oder Copolymer aus Äthylen und Propylen), ein Polyäthylen niedriger, mittlerer oder hoher Dichte oder ein lineares Polyäthylen niedriger Dichte, ein ionisch quervernetztes Olefin-Copolymer, ein Copolymer aus Äthylen und Vinylazetat und ein Copolymer aus Äthylen und Acrylester; ein thermoplastischer Polyester, wie Polyäthylen-Terephthalat, ein Polybutylen-Terephthalat u. dgl.; Polyamidharze, wie Nylon-6, Nylon-6,6, Nylon-6,8; Chlor enthaltende Harze, wie Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid u. dgl.; Polykarbonate; und Polysulfone. Insbesondere können die amorphen Kieselerdepartikel für harzgegosse Gegenstände, wie für eine Vielzahl von verstreckten und unverstreckten sowie geblasenen Filmen, verwendet werden, um ihnen Gleiteigenschaften und Antiblockierungseigenschaften zu verleihen.

Um dieses Ziel zu erreichen, kann die amorphe Kieselerde in einer Menge von 0,01 bis 10 Gewichtsteilen, und insbesondere von 0,02 bis 2 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteilen thermoplastischen Harzes zugemischt werden.

Überdies kann die amorphe Kieselerde für eine Vielzahl von Anwendungen eingesetzt werden, wobei sie mit verschiedenen Anstrichfarben, als Streckpigment für Druckfarben, Klebmittel und Zusammensetzungen von Beschichtungsharzen zugemischt werden, und sie können ferner als Träger- oder Füllmaterial für Arzneimittel, Nahrungsmittel, landwirtschaftliche Chemikalien und insektizide Mittel beigemischt werden. Konkret gesprochen, kann die amorphe Kieselerde als Mittel zur Verbesserung der Fließeigenschaften von Tonern, von Poliermitteln hoher Qualität, Füllmittel für die Entglänzung, Träger für die Chromatographie, Träger für Parfums, Füllmittel für Kitten, Adsorbierungsmittel, als Mittel zur Verbesserung der Fließeigenschaften, Trennmittel, Füllmittel für Gummi, Grundmittel für Keramik, und für Grundmittel für Kosmetika, wie als Pulvergrundlage, pastenartige Grundlage, Babypulver, Creme, Schweißsteuermittel u. dgl. verwendet werden.

#### BEISPIELE

Die vorliegende Erfindung wird nun durch die folgenden Beispiele beschrieben. Hier wurde die körnige, amorphe Kieselerde hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften gemessen und wurde durch die unten beschriebenen Verfahren bewertet.

## (1) Partikelgröße

Wurde unter Einhaltung der Coulterzählmethode (TA-11, erzeugt von Coulter Electronics Co.) durch Verwendung eines Aperturrohres von 50 µm gemessen.

5

## (2) Partikelgröße durch Elektronenrastermikroskopie

Zwanzig repräsentative Teilchen wurden aus dem Bilde eines Photos ausgewählt, welches durch Verwendung eines Elektronenrastermikroskopes (S-570, hergestellt von Hitachi Ltd.) erhalten wurde, wobei die Durchmesser der Partikelbilder unter Verwendung eines Meßgerätes gemessen werden und ihr Durchschnittswert als Durchmesser der Primärpartikel angesehen wird.

10

## (3) Kugelförmigkeit

Zwanzig repräsentative Teilchen wurden aus dem Bilde eines Photos ausgewählt, welches durch Verwendung eines Elektronenrastermikroskopes (S-570, hergestellt von Hitachi Ltd.) erhalten wurde, wobei der lange Durchmesser und der kurze Durchmesser der Partikelbilder unter Verwendung eines Meßgerätes gemessen werden um unter Einhaltung der folgenden Beziehung (3) einen Durchschnittswert zu finden:

15

Kugelförmigkeit = kurzer Durchmesser ( $D_s$ )/langer Durchmesser ( $D_L$ )  $\times 100$  (3)

20

## (4) Brechungsindex

Ein Lösungsmittel ( $\alpha$ -Bromnaphthalin, Kerosin) mit bekanntem Brechungsindex wird unter Verwendung eines Abbé-Refraktometers hergestellt. Dann werden gemäß Larsen's Öleintauchung mehrere Milligramm des Probenpulvers auf einen Objektträger gelegt, und ein Tropfen des Lösungsmittels mit dem bekannten Brechungsindex wird hinzugefügt, worauf ein Deckglas daraufgelegt wird und die Verschiebung der Beck-Linie unter Verwendung eines optischen Mikroskopes beobachtet wird.

25

## (5) Spezifische Oberfläche und Porenvolumen

30

Wird unter Einhaltung des BET-Verfahrens unter Verwendung eines Sorptomatic, Series 1800, hergestellt von CARLO ERBA Co., gemessen.

## (6) Ausbeute

35

Das erhaltene Trockenprodukt wird hinsichtlich seines Gewichtes gemessen, als Anhydrid berechnet (gefunden durch den Verbrennungsverlust bei 860°C) und wird durch den Anteil an  $\text{SiO}_2$  geteilt, der aus dem Analysewert im Natriumsilikat gefunden wurde, welches ausgeworfen wurde, um die Ausbeute gemäß der folgenden Beziehung (4) zu finden:

40

Ausbeute (%) = Gewicht des Anhydrids (g)/Gewicht des ausgeworfenen  $\text{SiO}_2 \times 100$  (4)

## (7) Chemische Zusammensetzung

45

Gemessen unter Einhaltung des Analyseverfahrens für Kieselerde JIS M-8852.

## (8) Verätherungsgrad (Aschenalkalimethode)

Etwa ein Gramm der Probe wird genau gewogen, in einen Keramik-Schmelztiegel oder einen Platin-Schmelztiegel gegeben, mild erhitzt und karbonisiert, und wird dann bei einer Temperatur verbrannt, die 600°C nicht überschreitet.

50

Nach dem Abkühlen wird der Schmelztiegel in einen Becher von 500 ml gebracht, etwa 250 ml Wasser eingegossen und 10N Schwefelsäure in einer Menge von gerade 50 ml zugegeben, gefolgt von einem Kochen während 30 Minuten.

55

Nach dem Abkühlen wird ein Überschuß an Säure mit einer ION Ätzsodalösung unter Benützung von Phenolphthalein als Indikator titriert. In ähnlicher Weise wird ein Leertest durchgeführt.

Eine andere Probe wird auf ihre Alkalität oder Säure hin gemessen, und der Verätherungsgrad ( $D_s$ ) wird unter Beobachtung der folgenden Beziehungen (5) und (7) errechnet (die für jene angewandt werden, die eine nicht geringere Reinheit als 95% besitzen):

60

65

$$A = \frac{(N \text{ des Leertests}/10\text{NaOH ml} - N/10\text{NaOH ml}) \times F}{\text{wasserfreie Probe}}$$

- Alkalität  
+ Säure ..... (5)

Um die Alkalität und die Säure zu messen, wird etwa ein Gramm der Probe genau gewogen und in ungefähr 200 ml Wasser aufgelöst. 10N Schwefelsäure wird in einer Menge von gerade 5 ml zugegeben, gefolgt von einem Kochen über 10 Minuten. Nach dem Abkühlen wird die Säure mit einer 10N Ätznatrlösung unter Benützung von Phenolphthalein als Indikator titriert, und die Alkalität bzw. Säure wird unter Beachtung der folgenden Beziehung (6) errechnet. Der Wert mit positivem Vorzeichen stellt die Alkalität dar. Wenn der Wert ein negatives Vorzeichen hat, stellt ihr Absolutwert die Säure dar.

$$\begin{array}{ll} \text{Alkalität (+) ml} & 5 \times F' - 10\text{N NaOH ml} \times F \\ \text{Säure (-) ml} & \text{wasserfreie Probe} \end{array} \quad \text{.... (6)}$$

F : Faktor von 10N NaOH

F' : Faktor von 10N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

$$X \text{ (DS)} = \frac{162A}{10\,000 - 80 A} \quad \text{.... (7)}$$

(auf zwei Dezimale ausgedrückt, die dritte Dezimale ist aufgerundet)

(Beispiel 1)

Ein im Handel erhältliches Natriumsilikat Nr. 3 (SiO<sub>2</sub> 22,0%, Na<sub>2</sub>O 7,0%, SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O = 3,25) wurde in einer Menge von 477 g (als 7% SiO<sub>2</sub>-Konzentration in der gesamten Lösung) abgewogen und zusammen mit 53 ml reinem Wasser in einen rostfreien, 2 Liter fassenden Stahlbecher eingeführt, gefolgt von der Zugabe von 525 g (CMC/SiO<sub>2</sub> = 0,15) einer 3% Carboxymethylzellulose (Verätherungsgrad 1,25, Polymerisationsgrad ungefähr 550, Viskosität einer 1%-igen wäßrigen Lösung von 75 cp/25°C) enthaltenden wäßrigen Lösung unter Rühren bei Verwendung eines Hi-Rührers. Nach ausreichender Dispergierung wurde das Gemisch in einem Bad mit konstanter Temperatur von 20°C gehalten. Dann wurden 445 g einer auf 20°C eingestellten 5%-igen Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>O = 0,42) unter Rühren langsam zugegeben (der pH-Wert nach dem Einschütten der Schwefelsäure betrug 10,8). Nach beendeter Zugabe wurde das Rühren eingestellt, und das Gemisch wurde bei dieser Temperatur 12 Stunden lang abstehen gelassen.

Nach dem 12-stündigen Stehenlassen wurden das Präzipitat und die Mutterflüssigkeit voneinander durch Filtern abgeschieden, der erhaltene Kuchen wurde erneut in reinem Wasser in genügendem Maße dispergiert, 5%-ige Schwefelsäure wurde dazugegeben, bis der pH-Wert 3,0 betrug. Nachdem sich der pH-Wert auf einen Wert von 3,0 stabilisiert hatte, wurde das Gemisch eine Stunde lang gerührt, gefiltert, mit Wasser gewaschen, über Nacht bei 110°C in einem Trockner mit konstanter Temperatur getrocknet und unter Verwendung einer Probenmühle pulverisiert, um ein feines, körniges Kieselerdepulver mit kugelförmiger Gestalt zu erhalten.

Die Röntgenstrahlendiffraktion wies nach, daß das Pulver amorph war. Die Tabelle 1 zeigt die Eigenschaften des Pulvers, die Fig. 3 und 4 sind Elektronenrastermikrophotos (SEM) des Pulvers, und die Fig. 13 und 14 illustrieren eine Partikelgrößenverteilung (auf dem Volumen basierend) sowie eine Partikelgrößenverteilung (auf der Anzahl basierend), wie sie durch das Coulterzählverfahren gefunden wurden.

(Beispiele 2 bis 4)

Es wurden feine, kugelförmige Kieselerdepulver auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, wobei aber eine CMC mit einem Verätherungsgrad von 1,4, einem Polymerisationsgrad von ungefähr 600 und einer Viskosität einer 1%-igen wäßrigen Lösung von 105 cp/25°C (Beispiel 2) verwendet wurde, eine CMC mit einem Verätherungsgrad von 1,7, einem Polymerisationsgrad von ungefähr 250 und einer Viskosität einer 1%-igen wäßrigen Lösung von 35 cp/25°C verwendet wurde (Beispiel 3) bzw. eine CMC mit einem Verätherungsgrad von 2,25, einem Polymerisationsgrad von etwa 800 und einer Viskosität einer 1%-igen wäßrigen Lösung von 170 cp/25°C (Beispiel 4) verwendet wurde. Die Fig. 5 und 6 sind Elektronenmikrophotos (SEM) von Beispiel 2, und die Tabelle 1 zeigt Eigenschaften der in den Beispielen 2, 3 und 4 erhaltenen Pulver.

## (Beispiel 5)

Es wurde ein feines, kugelförmiges Kieselerdepulver auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 erhalten, wobei aber eine CMC mit einem Verätherungsgrad von 0,65, einem Polymerisationsgrad von ungefähr 550 und einer Viskosität einer 1%-igen wäßrigen Lösung von 80 cp/25°C verwendet wurde, und als Säure 5% Schwefelsäure verwendet wurden, zu welcher 10,5 g NaCl aufgelöst wurden, und das Wasser so zugegeben wurde, daß die Gesamtmenge der Lösung 1500 g betrug. Die Tabelle 1 zeigt die Eigenschaften dieses Pulvers, und die Fig. 7 und 8 sind Elektronenmikrophotos (SEM) dieses Pulvers.

## (Beispiel 6)

Es wurde ein feines, kugelförmiges Kieselerdepulver auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 erhalten, wobei aber Natriumsilikat ( $\text{SiO}_2$  22,0%,  $\text{Na}_2\text{O}$  7,0%,  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,25$ ) in einer Menge von 409 g (6% als  $\text{SiO}_2$ -Konzentration in der gesamten Lösung,  $\text{CMC}/\text{SiO}_2 = 0,175$ ) verwendet wurde, und 5% Schwefelsäure in einer Menge von 407 g ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{O} = 0,45$ ) verwendet wurde, und reines Wasser so zugegeben wurde, daß die Gesamtmenge der Lösung 1500 g betrug. Die Tabelle 1 zeigt die Eigenschaften dieses Pulvers.

## (Beispiel 7)

Es wurde ein feines, kugelförmiges Kieselerdepulver auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 erhalten, wobei aber Natriumsilikat ( $\text{SiO}_2$  22,0%,  $\text{Na}_2\text{O}$  7,0%,  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,25$ ) in einer Menge von 341 g (5%  $\text{SiO}_2$ -Konzentration in der gesamten Lösung,  $\text{CMC}/\text{SiO}_2 = 0,21$ ) verwendet wurde, 5% Schwefelsäure in einer Menge von 377 g ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{O} = 0,5$ ) verwendet wurde, und reines Wasser so zugegeben wurde, daß das Gesamtgewicht 1500 g betrug. Die Tabelle 1 zeigt die Eigenschaften dieses Pulvers.

## (Beispiele 8 bis 10)

Es wurden feine, kugelförmige Kieselerdepulver auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, indem die Ausgangslösung vor dem Mischen auf Temperaturen von 5°C, 30°C und 50°C gehalten wurde. Die Tabelle 2 zeigt die Eigenschaften dieser Pulver.

## (Beispiel 11)

Es wurde ein feines, kugelförmiges Kieselerdepulver auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 erhalten, wobei aber Natriumsilikat in einer Menge von 545 g (8%  $\text{SiO}_2$  in der gesamten Lösung), 3% CMC in einer Menge von 413 g ( $\text{CMC}/\text{SiO}_2 = 0,103$ ), 5% Schwefelsäure in einer Menge von 542 g ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{O} = 0,45$ ) verwendet wurde und die Temperatur des Ausgangsmaterials auf 10°C eingestellt wurde.

## (Beispiel 12)

Das Verfahren wurde auf dieselbe Weise wie in Beispiel 7 durchgeführt, wobei aber Natriumsilikat ( $\text{SiO}_2$  22,0%,  $\text{Na}_2\text{O}$  7,0%,  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,25$ ) in einer Menge von 341 g (5%  $\text{SiO}_2$ -Konzentration in der gesamten Lösung,  $\text{CMC}/\text{SiO}_2 = 0,5$ ) verwendet wurde, 5% Schwefelsäure in einer Menge von 453 g ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{O} = 0,6$ ) verwendet wurden, und indem reines Wasser derart zugegeben wurde, daß das Gesamtgewicht 1500 g betrug. Das Rühren wurde eingestellt, und das Lösungsgemisch wurde drei Stunden lang stehen gelassen.

Nachdem es drei Stunden lang stehen gelassen worden war, wurde das Lösungsgemisch gerührt und dispergiert, gefolgt von der Zugabe von 5%-iger Schwefelsäure, bis der pH-Wert 3,0 betrug. Als der pH-Wert auf beinahe 3,0 stabilisiert war, wurde das Gemisch eine weitere Stunde lang gerührt. Das Verfahren wurde dann auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt, gefolgt von einem Kalzinieren bei 500°C während zwei Stunden, um ein feines, kugelförmiges Kieselerdepulver zu erhalten.

Die Tabelle 2 zeigt die Eigenschaften dieses Pulvers, und die Fig. 9 und 10 sind Elektronenmikrophotos (SEM) dieses Pulvers.

## (Beispiel 13)

Ein im Handel erhältliches Natriumsilikat Nr. 3 ( $\text{SiO}_2$  22,0%,  $\text{Na}_2\text{O}$  7,0%,  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,25$ ) wurde in einer Menge von 334 g (7%  $\text{SiO}_2$ -Konzentration in der gesamten Lösung) abgewogen und zusammen mit 471 ml reinen Wassers in einen rostfreien, 2 Liter fassenden Stahlbecher eingeführt, gefolgt von der Zugabe von 5% Schwefelsäure in einer Menge von 333 g ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{O} = 0,45$ ), um den pH-Wert auf 10,5 einzustellen. Das Lösungsgemisch wurde in einem Bad mit konstanter Temperatur von 20°C gehalten.

Dann wurde Kieselerde (Snowtex C, hergestellt von Nissan Kagaku Co.) in einer Menge von 210 g (30% als  $\text{SiO}_2$  berechnet) unter Rühren langsam zugegeben, so daß das Gemisch nicht trübweiß war. Dann wurden 525 g einer 3% CMC (Verätherungsgrad 1,25, Polymerisationsgrad ungefähr 550, Viskosität einer 1%-igen wäßrigen Lösung von 75 cp/25°C) enthaltenden wäßrigen Lösung zugegeben und genügend dispergiert. Das Rühren wurde dann eingestellt, und das Lösungsgemisch wurde bei dieser Temperatur 15 Stunden lang stehen gelassen. Der pH-Wert betrug zu demjenigen Zeitpunkt, als das Lösungsgemisch eben stehen gelassen wurde, 10,4.

Das Verfahren wurde dann auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt, gefolgt von einem Brennen bei 500°C während zwei Stunden, um ein feines, kugelförmiges Kieselerdepulver zu erhalten.

Die Tabelle 2 zeigt die Eigenschaften dieses Pulvers, und die Fig. 11 und 12 sind Elektronenmikrophotos (SEM) dieses Pulvers.

## (Beispiel 14)

Ein im Handel erhältliches Natriumsilikat Nr. 3 ( $\text{SiO}_2$  22,0%,  $\text{Na}_2\text{O}$  7,0%,  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,25$ ) wurde in einer Menge von 477 g (7%  $\text{SiO}_2$ -Konzentration in der gesamten Lösung) abgewogen und zusammen mit 508 ml reinen Wassers in einen rostfreien, 2 Liter fassenden Stahlbecher eingeführt, gefolgt von der Zugabe von 17,3 g (Wassergehalt 9%) eines CMC-Pulvers ( $\text{CMC}/\text{SiO}_2 = 0,15$ ) mit einem Verätherungsgrad von 1,25, einem Polymerisationsgrad von ungefähr 550 und einer Viskosität einer 1%-igen wäßrigen Lösung davon von 75 cp/25°C) unter Rühren bei Verwendung eines Hi-Rührers. Nach dem Rühren und Auflösen wurde das Lösungsgemisch in einem Bad mit konstanter Temperatur von 20°C gehalten.

Das Verfahren wurde dann auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt, um ein feines, kugelförmiges Kieselerdepulver zu erhalten.

Die Tabelle 2 zeigt die Eigenschaften dieses Pulvers.

## (Beispiel 15)

Das Verfahren wurde auf dieselbe Weise wie in Beispiel 7 durchgeführt, wobei aber Natriumsilikat in einer Menge von 341 g (5%  $\text{SiO}_2$ -Konzentration in der gesamten Lösung), 673 g reines Wasser und 33 g CMC-Pulver (Wassergehalt 9%) mit einem Verätherungsgrad von 1,25, einem Polymerisationsgrad von ungefähr 250 und einer Viskosität einer 1%-igen wäßrigen Lösung davon von 18 cp/25°C) zugegeben wurden. Nach dem Rühren und Auflösen wurde das Lösungsgemisch in einem Gefäß mit konstanter Temperatur von 20°C gehalten.

Dann wurde das Verfahren auf dieselbe Weise wie in Beispiel 12 durchgeführt, wobei aber 5%-ige Schwefelsäure in einer Menge von 453 g ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0,6$ ) zugegeben wurde, um ein feines, kugelförmiges Kieselerdepulver zu erhalten.

Die Tabelle 3 zeigt die Eigenschaften dieses Pulvers.

## (Beispiele 16 und 17)

Das auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 hergestellte Pulver wurde in einer Menge von 100 g, berechnet als Anhydrid, in einen 1 Liter fassenden Becher eingewogen, das Wasser wurde dazugegeben, um eine 15%-ige Aufschlämmung davon zu bilden, gefolgt von der Zugabe von Magnesiumhydroxyd-Pulvers (Nr. 200, hergestellt von Kamishima Kagaku Co.) in als MgO berechneten, in Tabelle 3 gezeigten Mengen unter Rühren mit einem Magnetprüher. Nach genügender Dispergierung wurde das Lösungsgemisch in einem heißen Bad bis auf 98°C erhitzt und bei dieser Temperatur 8 Stunden lang behandelt. Nach abgeschlossener Behandlung wurde der Feststoffgehalt von der Mutterflüssigkeit durch Saugfiltrierung abgeschieden, mit Wasser gewaschen und über Nacht in einem Trockner mit konstanter Temperatur auf 110°C erhitzt.

Das getrocknete blockähnliche Produkt wurde unter Verwendung einer Probemühle pulverisiert und eine Stunde lang bei 400°C gebrannt, um kugelförmige und poröse Magnesiumsilikat-Pulver zu erhalten.

Tabelle 3 zeigt die Eigenschaften dieser Pulver.

## (Beispiel 18)

Das auf dieselbe Weise wie in Beispiel 11 hergestellte Pulver wurde in einer Menge von 100 g (als Anhydrid berechnet) in einen 1 Liter fassenden Becher eingewogen, Wasser wurde zugegeben, um eine 15%-ige Aufschlämmung davon zu bilden, und dann wurde ein Reagenz-Magnesiumnitrat ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) allmählich in einer 10% MgO entsprechenden Menge unter Rühren mit einem Magnetprüher zugegeben, so daß es vollständig aufgelöst wurde.

Dann wurde 28%-iges Ammoniakwasser nach und nach zugegeben, um den pH-Wert auf 9,0 bis 9,3 einzustellen. Das Lösungsgemisch wurde dann in einem heißen Bad auf 98°C erhitzt und bei dieser Temperatur zwei Stunden lang behandelt. Das Verfahren wurde dann auf dieselbe Weise wie in Beispiel 15 durchgeführt, um ein kugelförmiges und poröses Magnesiumsilikat-Pulver zu erhalten.

Die Tabelle 3 zeigt die Eigenschaften dieses Pulvers.

## (Beispiele 19 bis 21)

Kugelförmige Silikate wurden auf dieselbe Weise wie in Beispiel 15 hergestellt, wobei aber Bariumhydroxyd ( $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , erstklassiges, von Wako Junyaku Co. hergestelltes Reagens), Kalziumhydroxyd ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , erstklassiges von Wako Junyaku Co. hergestelltes Reagens) und Strontiumhydroxyd ( $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , erstklassiges von Wako Junyaku Co. hergestelltes Reagens) zugegeben wurden, anstatt Magnesiumhydroxyd zu verwenden, das in Beispiel 16 benutzt wurde, und zwar in solchen Mengen, daß BaO, CaO und SrO jeweils in einer Menge von 10% enthalten waren. Die Tabelle 3 zeigt die Eigenschaften dieser Pulver.

## (Beispiel 22)

Eine feine, kugelförmige Kieselerde mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 38 µm wurde auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, wobei aber Natriumsilikat in einer Menge von 545 g (8% einer  $\text{SiO}_2$ -Konzentration

tration in der gesamten Lösung), 3% CMC in einer Menge von 240 g ( $\text{CMC}/\text{SiO}_2 = 0,06$ ) und 5% Schwefelsäure in einer Menge von 507 g ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{O} = 0,42$ ) zugegeben wurden, und die Temperatur der Ausgangsmaterialien ferner auf 5°C gehalten wurde. Die Eigenschaften waren wie folgt:  
 $\text{D}_{25}\text{D}_{75}$  1,72, Kugelförmigkeit 0,98, augenscheinliches spezifisches Gewicht 0,72 g/ml, spezifische Oberfläche 500 m<sup>2</sup>/g, Porenvolumen 0,99 ml/g.

5

(Vergleichsbeispiel 1)

Amorphe Kieselerde wurde auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, wobei aber 300 g einer Lösung verwendet wurde, die 3% CMC ( $\text{CMC}/\text{SiO}_2 = 0,0857$ ) mit einem Verätherungsgrad von 0,45, einem Polymerisationsgrad von ungefähr 550 und einer Viskosität einer 1%-igen wäßrigen Lösung davon von 80 cp/25°C verwendet wurden. Die Fig. 1 und 2 sind Elektronenmikrophotos (SEM) dieses Pulvers, mit welchen bestätigt wird, daß das Produkt nicht zu kugelförmigen Partikeln heranwuchs.

10

(Vergleichsbeispiel 2)

15

Das Verfahren wurde auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt, wobei aber CMC mit einem Verätherungsgrad von 0,65, einem Polymerisationsgrad von ungefähr 3200 und einer Viskosität einer 1%-igen wäßrigen Lösung davon von 1700 cp/25°C verwendet wurde. Die Viskosität war jedoch so hoch, daß das Produkt teilweise geliert war und beinahe nicht gefiltert werden konnte. Daher war es nicht möglich, kugelförmige amorphe Kieselerdepartikel herzustellen.

20

(Vergleichsbeispiele 3 bis 9)

Kieselerdepartikel wurden auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, wobei aber eine Lösung verwendet wurde, welche 4% eines anionischen Natriumalginates mit hohem Molekulargewicht (Vergleichsbeispiel 3) enthielt, eine 5% einer nichtionischen, hochmolekularen Stärke (von Nippon Shokuhin Kako Co. hergestelltes MS-4600) enthaltende Lösung (Vergleichsbeispiel 4), eine 5% Gelatin enthaltende Lösung (Vergleichsbeispiel 5), eine 3% CMC mit einem Verätherungsgrad von 4,6 enthaltende Lösung (Vergleichsbeispiel 6), eine 4% PVA enthaltende Lösung (von Kurare Co. hergestelltes PVA 117) (Vergleichsbeispiel 7), eine Polyäthylenglykol Nr. 400 (von Wako Junyaku Co. hergestellt) enthaltende wäßrige Lösung und das Wasser in einem Verhältnis von 1 : 3 (Vergleichsbeispiel 8) und eine 1% eines Koagulierungsmittels aus einem kationischen Polyamin hohen Molekulargewichtes (MW = 8 000 000) enthaltende Lösung (Vergleichsbeispiel 9) verwendet wurde, statt die in Beispiel 1 verwendete wäßrige CMC-Lösung anzuwenden, worauf die Produkte mit Wasser gewaschen wurden, ohne sie zu neutralisieren, sowie mit einer verdünnten Säure und schließlich mit heißem Wasser gewaschen wurden. Im Ergebnis konnten die Produkte nur sehr schlecht gefiltert werden, und es wurden keine kugelförmigen Partikel mit einheitlicher Gestalt erhalten.

25

30

35

Die Fig. 13, 14 und 15 sind SEM-Photographien der Pulver der Vergleichsbeispiele 6, 7 und 8.

40

45

50

55

60

65

	1	2	3	4	5	6	7
<u>Partikelgröße</u>							
durchschn. Partikel-							
durchmesser ( $\mu\text{m}$ )							
$D_{25}/D_{75}$	3,58 1,52	3,92 1,48	4,50 1,52	3,26 1,60	2,95 1,52	2,52 1,62	1,97 1,58
<u>Partikeldurchmesser</u>							
durch E-Rastermik. ( $\mu\text{m}$ )	2-4	2-4	3-5	2-3	1,5-2,5	1-2	1-2
<u>Kugelförmigkeit</u>	0,97	0,95	0,96	0,94	0,95	0,92	0,92
<u>Brechungsindex</u>	1,45	1,46	1,45	1,45	1,45	1,46	1,45
augenscheinliches							
spez. Gewicht (g/ml)	0,31	0,38	0,45	0,28	0,40	0,41	0,48
augenscheinliche							
spez. Oberfläche ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	543	590	480	502	420	514	630
<u>Porenvolumen</u>							
(ml/g)	0,67	0,59	0,78	0,88	0,52	0,66	0,48
<u>Ausbeute (%)</u>	92,8	90,3	90,7	93,4	94,0	91,4	94,6
<u>Filteriert</u>	gut	gut	gut	gut	gut	gut	gut
Chem. Zusammensetzung als							
Trockenprodukt bei 110°C (%)							
<u>Ig-verlust</u>	5,0		5,7		6,7		6,2
$\text{SiO}_2$	94,7		94,0		92,9		93,3
$\text{Na}_2\text{O}$	0,31		0,28		0,42		0,52
$\text{SO}_2$	keines		keines		--		--
<u>Bemerkungen</u>							

Fig. 7,8

Fig. 3,4 Fig. 5,6

Tabelle 2

	Beisp. 8	Beisp. 9	Beisp. 10	Beisp. 11	Beisp. 12	Beisp. 13	Beisp. 14
<u>Partikelgröße</u>							
durchschn. Partikel- keldurchmesser ( $\mu\text{m}$ )	6,56	2,89	1,80	12,3	1,75	3,63	3,26
$D_{25}/D_{75}$	1,56	1,66	1,67	1,66	1,68	1,59	1,58
<u>Partikeldurchmesser</u> durch E-Rastermik. ( $\mu\text{m}$ )	4-7	1-3	0,5-2	8-12	0,5-1,5	2-4	2-3
<u>Kugelförmigkeit</u>	0,96	0,93	0,92	0,97	0,92	0,97	0,94
<u>Brechungsindex</u>	1,45	--	--	1,46	1,45	--	--
augenscheinliches spez. Gewicht (g/ml)	0,46	0,34	0,21	0,52	0,43	0,36	0,46
augenscheinliche spez. Oberfläche ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	482	433	380	390	592	325	477
<u>Porenvolumen</u> (ml/g)	0,78	0,89	1,06	0,86	0,43	0,65	0,67
<u>Ausbeute (%)</u>	90,3	91,6	87,3	87,8	99,8 etwas schlecht	98,4	89,7
<u>Filteriert</u>	gut	gut	gut	gut	gut	gut	gut
Chem. Zusammensetzung als Trockenprodukt bei 110°C (%)							
<u>Ig-verlust</u>		7,3		5,7			
$\text{SiO}_2$		92,6		94,1			
$\text{Na}_2\text{O}$		0,10		0,22			
$\text{SO}_2$		keines		--			
<u>Bemerkungen</u>							

Fig. 9, 10 Fig. 11, 12



Tabelle 3									
	Beisp. 15	Beisp. 16	Beisp. 17	Beisp. 18	Beisp. 19	Beisp. 20	Beisp. 21		
Partikelgröße									
durchschn. Partikel- keldurchmesser ( $\mu\text{m}$ )	1,38	3,42	3,58	11,8	3,32	3,78	3,55		
$D_{25}/D_{75}$	1,68	1,60	1,75	1,66	1,68	1,80	1,71		
Partikeldurchmesser durch E-Rastermik. ( $\mu\text{m}$ )	0,5-1	2-4	2-4	8-12	2-4	2-4	2-4		
Kugelförmigkeit	0,92	0,96	0,95	0,97	0,97	0,93	0,94		
Brechungsindex	--	1,48	1,50	1,48	1,52	1,48	1,49		
augenscheinliches spez. Gewicht (g/ml)	0,18	0,41	0,46	0,56	0,59	0,49	0,52		
augenscheinliche spez. Oberfläche ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	375	73	280	102	29	236	107		
Porenvolumen (ml/g)	0,88	0,18	0,38	0,20	0,04	0,27	0,11		
Ausbeute (%)	98,7 etwas	--	--	--	--	--	--		
Filteriert	schlecht	--	--	--	--	--	--		
Chem. Zusammensetzung als Trockenprodukt bei 110°C (%)									
Ig-verlust	7,2	3,8	3,0	3,5	2,6	3,6	3,0		
$\text{SiO}_2$	92,7	91,5	78,6	87,7	88,4	87,8	88,4		
$\text{Na}_2\text{O}$	0,1	0,1	--	--	--	--	--		
MO	--	4,5 (MgO)	18,2 (MgO)	8,5 (MgO)	8,8 (BaO)	8,5 (CaO)	8,6 (SrO)		

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird amorphe Kieselerde mit hoher Kugelförmigkeit und einer deutlichen Kugelform unter Aufrechterhaltung einer gleichmäßigen Partikelgröße und in hoher Ausbeute erhalten, indem eine Carboxymethylzellulose (CMC) mit einem Verätherungsgrad von 0,5 bis 2,5, und insbesondere von 0,8 bis 2,

und einem Polymerisationsgrad von 10 bis 3000 in einer Menge von 15 bis 100 Gewichts-%, berechnet als  $\text{SiO}_2$ , bezüglich der Kieselerde in einer wäßrigen Lösung von Alkalisilikat bei einem Schritt der Neutralisierung der wäßrigen Lösung des Alkalisilikates mit einer Säure zugegeben wird. Bei diesem Verfahren ist das benützte Mittel für das Koagulationswachstum eine billig zur Verfügung stehende CMC, die einen solchen Vorteil besitzt, daß die amorphen Kieselerdeteilchen mit verringerten Kosten hergestellt werden können.

Die erhaltene körnige, amorphe Kieselerde liegt in spärlicher Teilchenform vor und hat eine spezifische BET-Oberfläche von 25 bis  $800 \text{ m}^2/\text{g}$  und einen Partikeldurchmesser von 0,2 bis  $50 \mu\text{m}$ , wie durch Verwendung eines Elektronenrastermikroskopes zu beobachten ist. Daneben sind die Teilchen gleichförmig und haben eine scharfe Verteilung der durchschnittlichen Partikelgrößen sowie ein augenscheinliches spezifisches Gewicht von 0,1 bis 0,8.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen körniger, amorpher Kieselerde, welches das Mischen einer wäßrigen Lösung eines Alkalisilikates, von Carboxymethylzellulose (CMC) mit einem Verätherungsgrad von 0,5 bis 2,5 und einer teilweise neutralisierenden Menge einer sauren wäßrigen Lösung und das Stehenlassen des erhaltenen Lösungsgemisches umfaßt, so daß ein körniges Produkt aus dem teilweise neutralisierten Produkt des Alkalisilikates gebildet wird, sowie das Neutralisieren des körnigen Produktes mit einer Säure.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Carboxymethylzellulose (CMC) einen Polymerisationsgrad von 10 bis 3000 aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Carboxymethylzellulose (CMC) einen Verätherungsgrad von 0,8 bis 2,0 besitzt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die wäßrige Lösung des Alkalisilikates im Lösungsgemisch mit einer Konzentration von 3 bis 10 Gewichts-% als  $\text{SiO}_2$  vorhanden ist.
5. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Carboxymethylzellulose (CMC) in einer Menge von 1 bis 100 Gewichts-% auf die Kieselerde ( $\text{SiO}_2$ ) in der wäßrigen Lösung des Alkalisilikates zugegeben wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die wäßrige Lösung der Säure während der teilweisen Neutralisation derart zugegeben wird, daß der pH-Wert des Lösungsgemisches 10,2 bis 11,2 beträgt.
7. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem ein Hilfsmittel für das Koagulationswachstum, welches aus einem wasserlöslichen anorganischen Elektrolyten oder jedem anderen hochmolekularen, wasserlöslichen Polymer zusammengesetzt ist, vor der Durchführung der teilweisen Neutralisation vorhanden ist.
8. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem der wasserlösliche anorganische Elektrolyt in einer Menge von 0,5 bis 100 Gewichts-% pro Kieselerde ( $\text{SiO}_2$ ) in der wäßrigen Lösung des Alkalisilikates vorhanden ist.
9. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem feine, amorphe Kieselerdepartikel vor der Durchführung der teilweisen Neutralisierung in einer solchen Menge dispergiert werden, daß sie das Lösungsgemisch nicht trübe werden lassen.
10. Verfahren nach Anspruch 9, bei dem eine Dispersion feiner, amorpher Kieselerdepartikel in einer Menge bis zu 100 Gewichts-% pro Kieselerde ( $\text{SiO}_2$ ) in der wäßrigen Lösung des Alkalisilikates zugegeben wird.
11. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die erhaltene körnige, amorphe Kieselerde eine spezifische BET-Oberfläche von 25 bis  $800 \text{ m}^2/\text{g}$ , eine Größe der Primärpartikel von 0,2 bis  $50 \mu\text{m}$ , wie durch Verwendung eines Elektronenrastermikroskopes zu beobachten ist, eine nicht geringere Kugelförmigkeit als 0,9 und ein augenscheinliches spezifisches Gewicht (JIS K-6220) von 0,1 bis 0,8 besitzt.
12. Verfahren zum Herstellen einer reformierten körnigen, amorphen Kieselerde durch Behandeln der durch das Verfahren nach Anspruch 1 erhaltenen körnigen, amorphen Kieselerde mit dem Hydroxyd eines Erdalkalimetalles oder von Zink, mit einem Oxyd davon oder mit Salzen davon.

Hierzu 17 Seite(n) Zeichnungen

Fig. 1



Fig. 2



Fig. 3

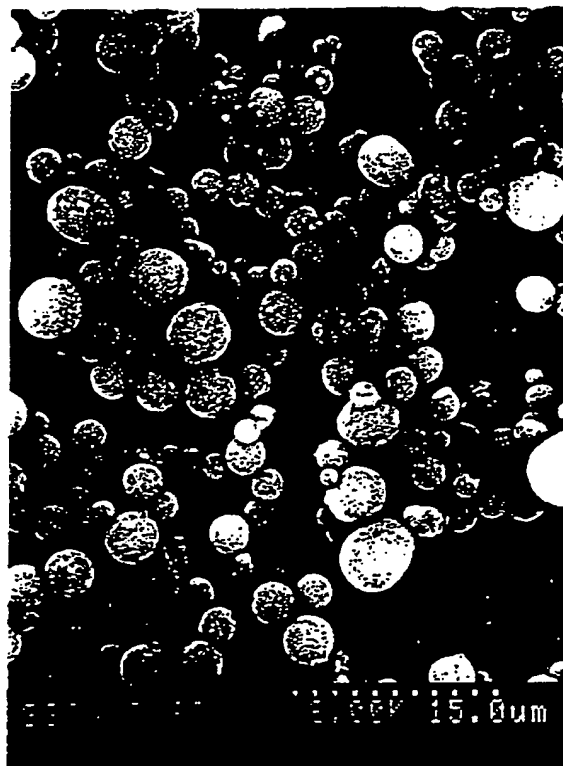


Fig. 4

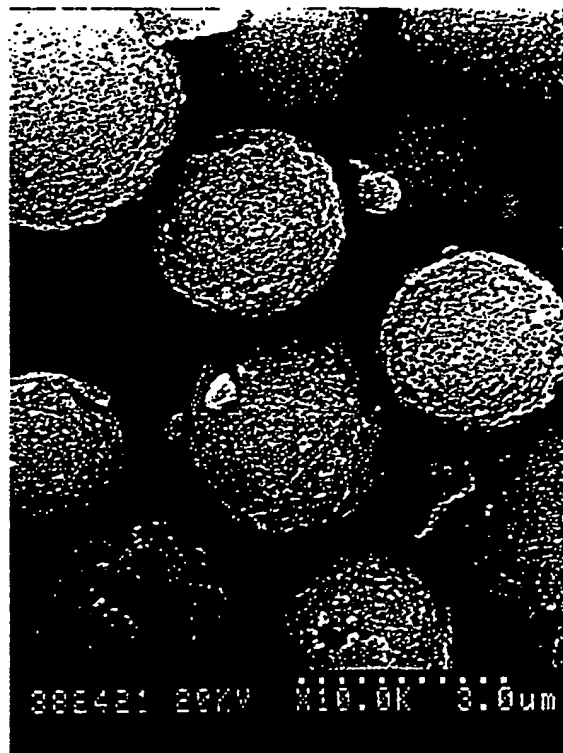


Fig. 5

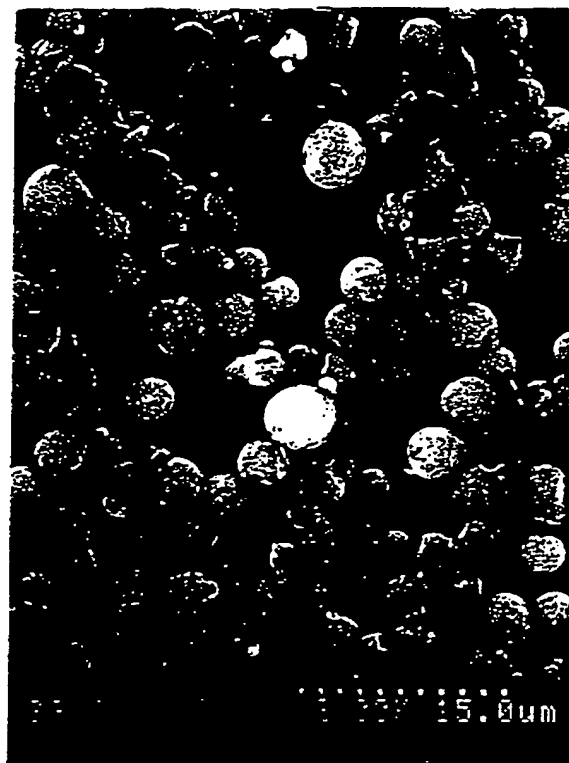


Fig. 6

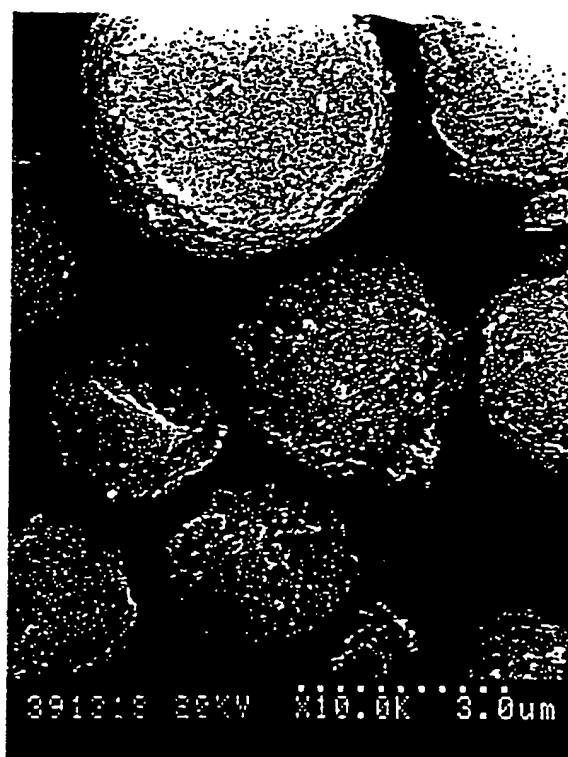




Fig. 7



Fig. 8

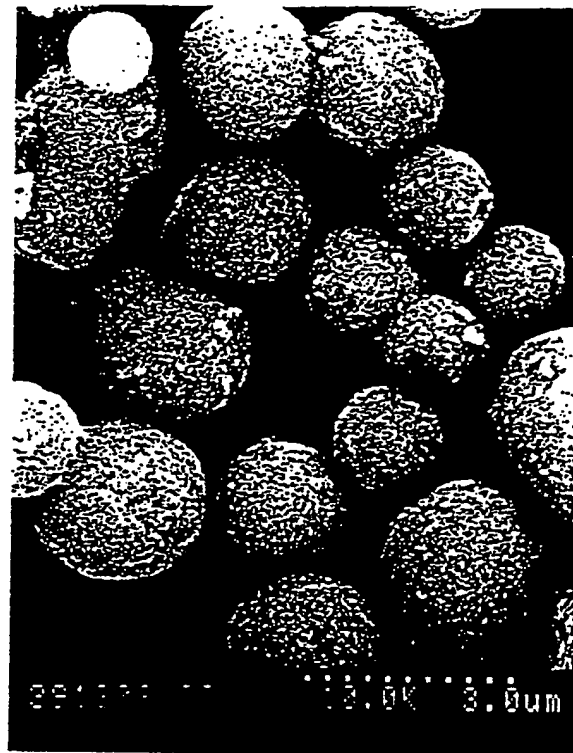


Fig. 9

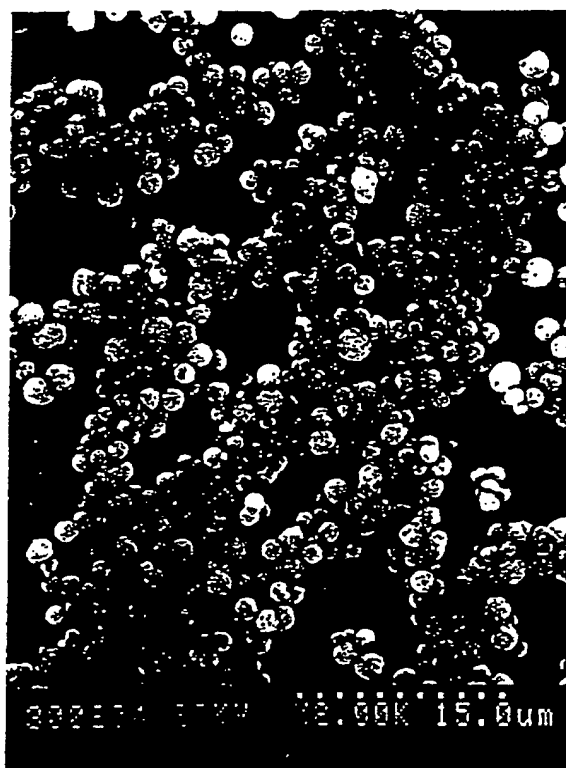


Fig. 10

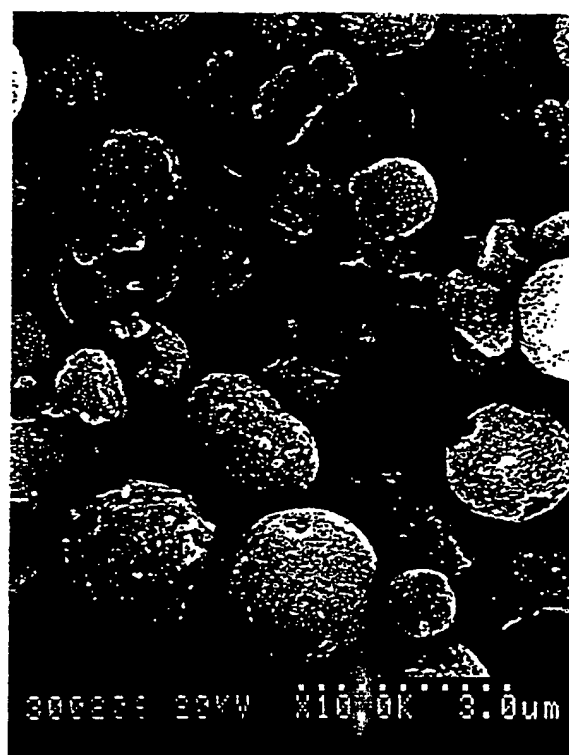


Fig. 11

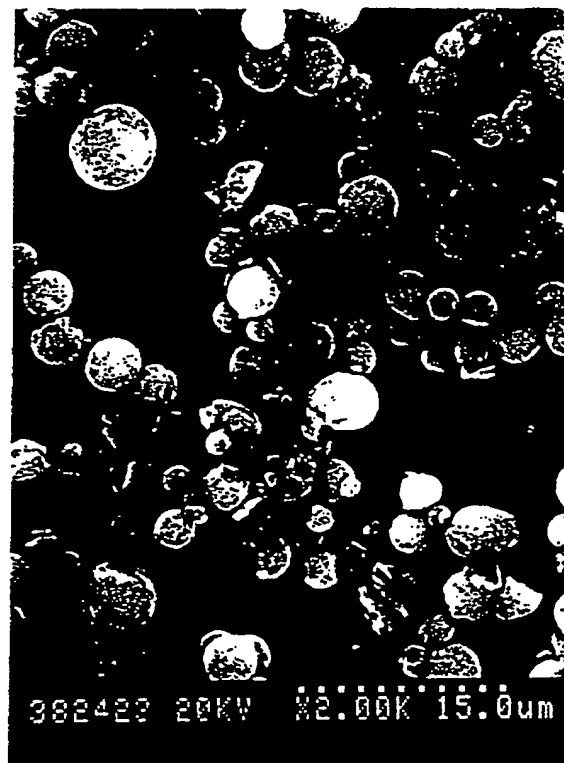


Fig. 12

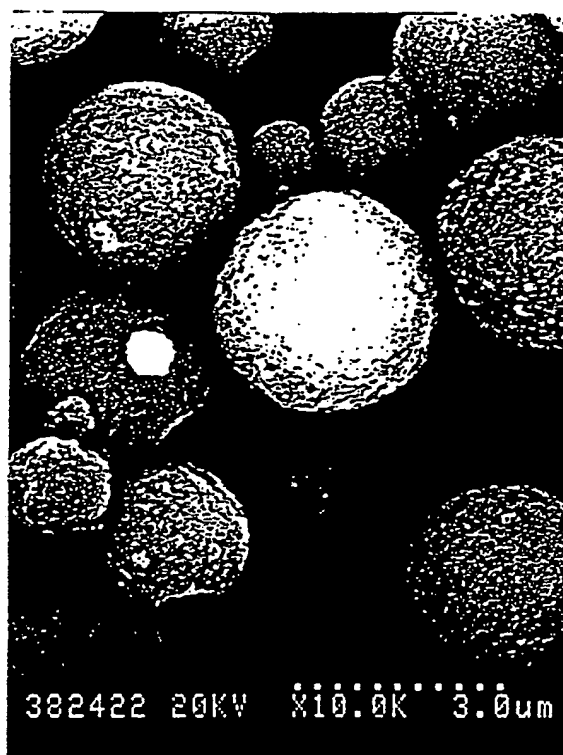


Fig. 13

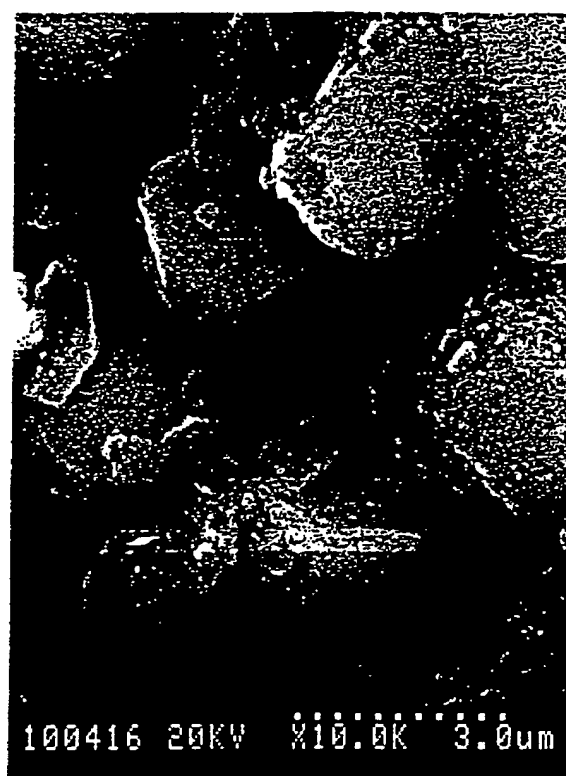


Fig. 14





Fig. 15

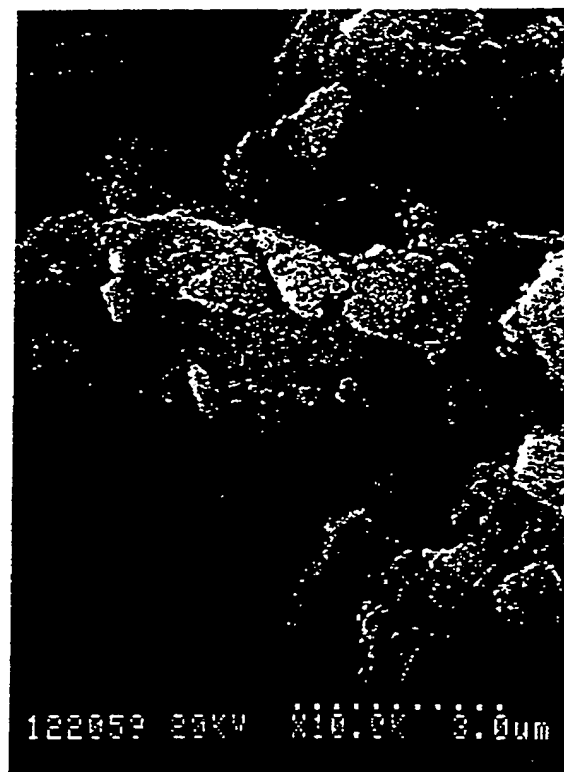


Fig. 16

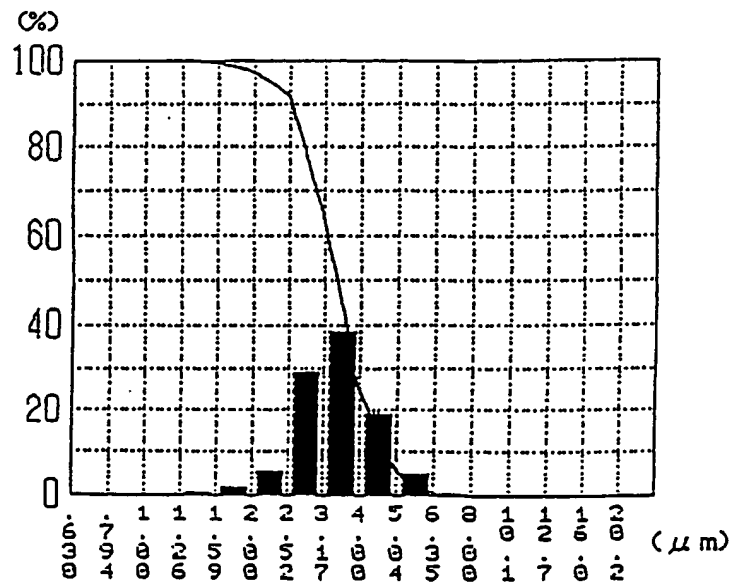


Fig. 17

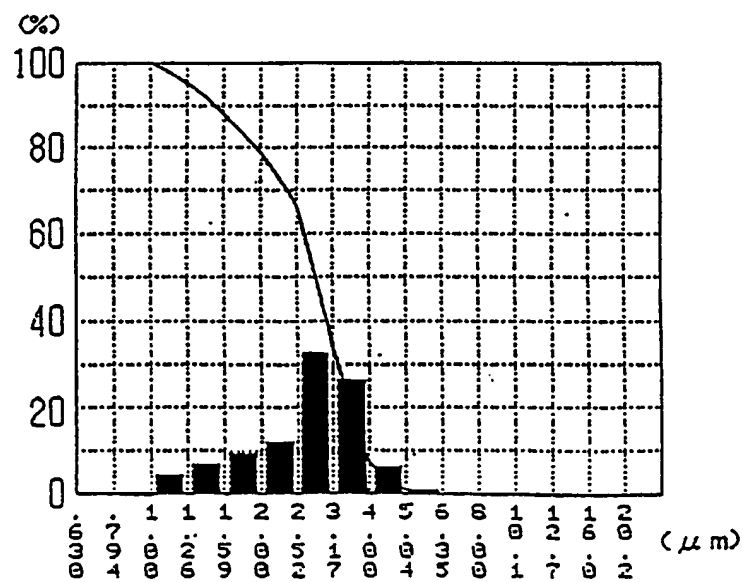
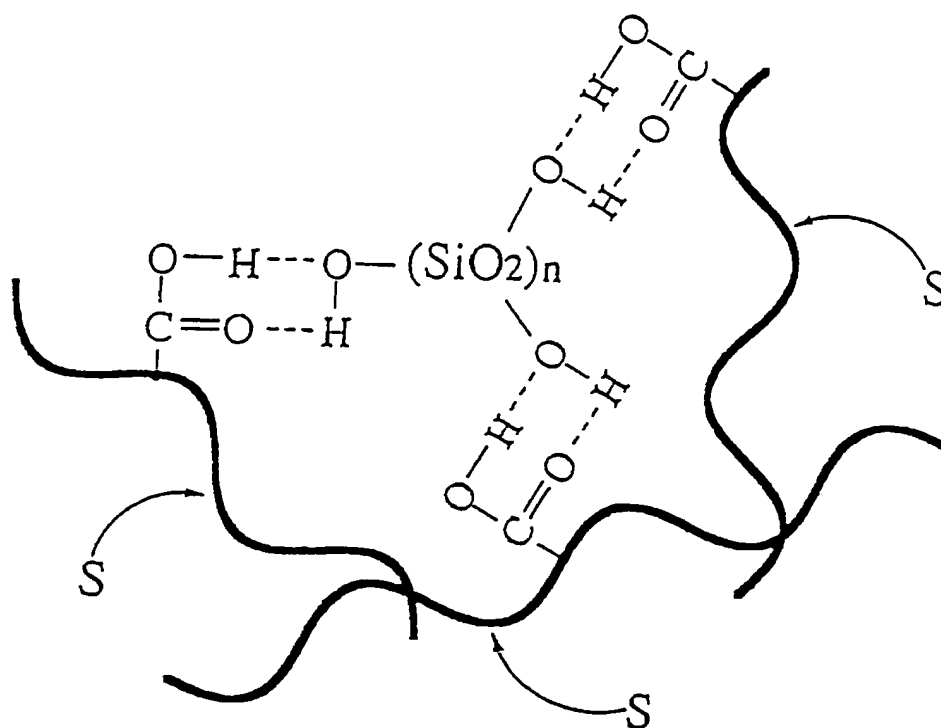


Fig. 18



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**